Aus dem landwirtschaftlich-technologischen Institut
der Universität Breslau.

Ueber Amine und Diamine der Stilbazole

Inaugural-Dissertation

der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

cand. chem. **August Luther**
aus Reval (Estland).

Freitag, den 5. Juli 1907, mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina:

Vortrag:

Ueber die Industrie in Finland

und

Promotion.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann.
1907.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau.

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. **A. Ladenburg**.

Das Rigorosum wurde bestanden am 26. Juni 1907.

Meinen lieben Eltern

gewidmet.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. F. B. Ahrens

für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit, für sein Interesse an derselben, sowie für sein stetes Wohlwollen ehrerbietigst zu danken.

Dem Assistenten des landwirtschaftlich-technologischen Instituts

Herrn Apotheker Dr. R. Baumert

spreche ich ebenfalls für Förderung meines Wissens, sowie für die Ratschläge bei Ausführung meiner Arbeit, meinen besten Dank aus.

Die beständigste und in wässriger Lösung seit langer Zeit beobachtete Wasserstoffverbindung des Stickstoffs ist das Ammoniak, welches man bis zu Ende des achtzehnten Jahrhunderts in Wasser gelöst als „Salmiakgeist“ kannte. Pristley isolierte 1774 das Ammoniak zum ersten Male in gasförmigen Zustande, indem er das beim Erhitzen von Salmiak mit Kalk entweichende Gas über Quecksilber auffing.

$$3\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2\,NH_3 + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Der Name Salmiak — sal ammoniacum rührt daher, dass in früheren Zeiten das meiste zur Verwendung gelangende Ammoniaksalz in Aegypten auf der Oase des Jupiter Ammon durch trockene Destillation von Kamelmist dargestellt wurde. Die ältere Bezeichnung des Ammoniaks als „alkalische Luft“ oder „Alkali volatile salis ammoniaci“ wurde später in Ammoniacum abgekürzt.

Die wichtigste Ammoniakquelle unserer Zeit, die Steinkohle enthält gegen 2% Stickstoff, von dem bei der trocknen Destillation 0,2—0,4% in Ammoniak übergehen; (noch reichlicher entsteht letzteres, wenn man die Kohle bei der Wassergasbereitung mit Wasserdampf destilliert) auch die bituminösen Schiefer und Braunkohle liefern bei der trocknen Destillation Ammoniak. Im Ammoniakwasser der Gasfabriken findet sich vorzugsweise Ammoniumcarbonat, daneben Chlorammonium, Ammoniumsulfat und andere Ammoniaksalze. Man gewinnt das Ammoniak durch Destillation des Gaswassers mit Kalk.

Das Ammoniak kann man als Prototyp einer fast endlosen Reihe mannigfaltigster organischer Verbindungen auffassen,

zu deren Kenntnis vorliegende Arbeit einen Beitrag liefert. Ersetzt man in Ammoniak den Wasserstoff durch Alkoholradikale, so erhält man Körper, welche dem Ammoniak direkt vergleichbar sind. Es sind gasförmige und flüssige, brennbare, basische Körper von ammoniakartigem Geruch, die sich mit Säuren unter Wärmeentwickelung zu Salzen verbinden. Aus diesen Salzen werden die Alkoholbasen durch nicht flüchtige starke Basen, wie Kalk oder Kalilauge, wieder in Freiheit gesetzt.

Ist ein Wasserstoffatom im Ammoniak durch Alkyl ersetzt, so bezeichnet man den Körper als primäres Amin oder Aminbase NRH_2. Sind zwei Alkoholradikale an die Stelle von Wasserstoff getreten, so erhält man die sekundären Amine oder Imidbasen NR_2H. Ist endlich aller Wasserstoff im Ammoniak ersetzt, so entstehen die tertiären Amine oder Nitrilbasen NR_3. Letztere verbinden sich direkt mit Alkyljodiden, das so erhaltene Jodid wird aber durch Kalilauge in der Kälte nicht zerlegt. Beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd tritt eine Hydroxylgruppe an die Stelle des Jod und es entsteht die Ammoniumbase NR_4OH. Die quaternären Ammoniumverbindungen sind feste, leicht zerfliessliche, dem Kaliumhydroxyd äusserst ähnliche Körper.

Im Jahre 1848 gelang es Wurtz[1]), die ersten Glieder der Alkylmonamine in der aliphatischen Reihe darzustellen, indem er Alkylcarbonimide mit Aetzkali kochte:

$$C_2H_5N \cdot CO + H_2O = C_2H_5 \cdot NH_2 + CO_2$$

Jedoch ist diese Darstellungsweise keineswegs einfach, denn nur bei Anwendung reiner Materialien gelingt sie in befriedigender Weise, De Silva[2]) hat, bei Anwendung der Wurtzschen Reaktion in der Amylreihe gefunden, dass den gesuchten Aminen neben Ammoniak auch höher gegliederte Basen beigemengt waren.

Bald nach der Wurtzschen Entdeckung fand A. W. v. Hofmann[3]) eine Reaktion, welche nicht nur gestattete,

[1]) Compt. rend. XXIII, 233.
[2]) Compt. rend. LXIV, 299.
[3]) Ann. Chem. Pharm. LXXIII, 91.

primäre Amine zu erzeugen, sondern auch alsbald drei neue Gruppen von Verbindungen, die sekundären und tertiären Amine und die quaternären Ammoniumverbindungen kennen lehrte. Diese Reaktion besteht in der Einwirkung von Ammoniak auf Alkyljodid oder Ester anorganischer Säuren und verläuft im grossen und ganzen entsprechend der Gleichung:

$$C_2H_5 \cdot J + NH_3 = C_2H_5NH_2 + HJ.$$

In Wirklichkeit geht jedoch die Reaktion nicht so einfach vor sich. Digeriert man ein Alkyljodid mit Ammoniak, so entstehen alle vier Amine gleichzeitig, doch überwiegt gewöhnlich die eine oder andere Base. Die Mengenverhältnisse des Alkyljodids und Ammoniaks beeinflussen die Reaktion nicht, sondern diese hängt nur von der Natur des Alkyljodids ab. Es sind folgende Umsetzungen möglich:

1) $(C_2H_5 \cdot J + NH_3) = C_2H_5NH_2 \cdot HJ$

2) $2(C_2H_5 \cdot J + NH_3) = (C_2H_5)_2NH \cdot HJ + NH_4J$

3) $3(C_2H_5 \cdot J + NH_3) = (C_2H_5)_3N \cdot HJ + 2NH_4J$

4) $4(C_2H_5J + NH_3) = C_2H_5)_4NJ + 3NH_4J.$

Bei Anwendung von Aethyljodid verläuft die Reaktion wesentlich nach der ersten Gleichung, bei Anwendung von Methyljodid hauptsächlich nach der vierten. Bei den höheren Homologen entstehen vorwiegend sekundäre und tertiäre Amine[1]).

Mendius[2]) machte die Beobachtung, dass die Nitrile durch Wasserstoff in statu nascendi in die entsprechenden Amine verwandelt werden:

$$CH_3CN + 4H = C_2H_5 \cdot NH_2.$$

Er reduzierte mit Zink und Schwefelsäure. Ladenburg[3]) wendet mit Vorteil Natrium und Alkohol an.

Berthelot erhielt beim Erhitzen von Salmiak mit Aethylalkohol auf 300—400° nur wenig Aethylamin.

$$NH_4Cl + C_2H_5 \cdot OH = C_2H_5 \cdot NH_2HCl + H_2O.$$

---

[1]) Hofmann, B. VII, 513.

[2]) Ann. Chem. Pharm. CXXI, 129.

[3]) B. XVIII, 2956.

Ein günstigeres Resultat erzielte Weith[1]) dadurch, dass er den Aethylalkohol durch Methylalkohol ersetzte und nur auf 280—285 erhitzte. Durch weitere Abänderung der Methode steigerten Mertz und Gasiorowsky[2]) die Ausbeute auf $^2/_3$ und mehr vom Gewicht des in Reaktion gegehenen Alkohols. Sie erhitzten das Gemisch von Alkohol und Ammoniak in Gegenwart von Chlorzinkammoniak ($Zn Cl_2 N H_3$) acht Stunden auf 260—280°. Es schieden sich hierbei ein öliger und ein krystallinischer Körper ab. Um die Reaktion zu vervollständigen wurde nochmals acht Stunden erhitzt. Aus Isobutylalkohol und Ammoniak erhielten sie so alle drei Amine in erheblicher Menge.

Seifert[3]) gewann die Amine aus den Säureamiden. Acetamid wurde mit einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol fünfzig Stunden auf 170—200° erhitzt. Die Umsetzung geht nach nachstehender Gleichung vor sich:

$$CH_3CONH_2 + NaOC_2H_5 = C_2H_5NH_2 + CH_3 \cdot COONa$$

Aus den Phenylhydrazinderivaten der Aldehyde $C_n H_{2n} O$ und Ketone $C_u H_{2n} O$ erhielt Tafel[4]) Amine, indem er ihre Lösungen in 96% Alkohol mit zweiprozentigem Natriumamalgam in Eisessig schüttelte, wobei die Lösung stets sauer gehalten und gut gekühlt wurde.

Auch die Hydroxylaminderivate der Aldehyde und Ketone (Aldoxime und Ketoxime) werden in alkoholischer Lösung von Natriumamalgam und Eisessig zu Aminbasen reduziert[5]).

$$(CH_3)_2CO \cdot NHC_3H_7 = CH_3COOH + NH_2C_3H_7$$

Die Einführung von Alkoholradikalen in primäre oder sekundäre Basen bot früher grosse Schwierigkeiten. Beim Behandeln mit Jodmethyl erhält man fast ausschliesslich das Ammoniumjodür. Ladenburg[6]) erhitzte salzsaures

---

[1]) B. VIII, 459.
[2]) B. XVII, 623.
[3]) B. XVIII, 1356.
[4]) B. XIX, 1925 u. XXII, 1854.
[5]) Goldschmidt, B. XIX, 3232.
[6]) B. XVI, 2057.

Piperidin mit Methylalkohol auf 200° und erhielt so das Methylpiperidin. Doch ist diese Methode nicht immer brauchbar. Erhitzt[1]) man konzentrierte wässrige Lösungen primärer oder sekundärer Amine mit alkylschwefelsaurem Kali auf 100° so gelingt die Alkylierung leicht. Besonders glatt geht die Methylierung, viel träger die Aethylierung, und es muss dabei, wie Passon[2]) gezeigt hat, mit einem sehr grossen Ueberschuss von äthylschwefelsaurem Kali sehr lange erwärmt werden.

Vollkommen frei von sekundären und tertiären Basen und nur vermischt mit wenig Ammoniak erhält man die primären Amine durch Vermischen von (1 Mol.) Säureamid mit (1 Mol.) Brom, Zusatz von 10% Kalilauge bis zum Gelbwerden der Lösung und Eintragen dieser Lösung in in eine 30prozentige Lösung von Kali (3 Mol.). Das Gemisch wird $^1/_4$ Stunde lang auf 60—70° erwärmt, bis völlige Entfärbung eingetreten ist, und dann destilliert[3]).

Durch anhaltendes Behandeln der Amine mit Alkyljodiden entstehen schliesslich Jodide der Ammoniumbasen, und diese Endprodukte können daher leicht rein erhalten werden. Durch trockene Destillation des Jodids oder der freien Ammoniumbase gewinnt man die tertiären Amine in völlig reinem Zustande. Die Abscheidung der sekundären Basen gelang Hofman[4]) durch Behandeln des Gemisches der Basen mit Oxalsäurediäthylester.

Eine andere Methode zur Trennung der Aminbasen stammt von Hinsberg[5]) und beruht auf dem Verhalten der Amine zu Phenylsulfochlorid. Die Reaktion versagt bei denjenigen Aminen, welche bereits mit einem Säureradikal oder einer anderen stark negativen Gruppe verbunden sind.

Willstätter und Lessing[6]) fanden, dass einige primäre Basen der Terpengruppe mit Benzolsulfochlorid unter Bildung

---

[1]) Ladenburg, B. XXIV, 1622.
[2]) B. XXIV, 1678.
[3]) Hofmann B. XV, 765.
[4]) Jahresber. 1862, 329.
[5]) B. XXIII, 2963.
[6]) B. XXXIII, 557.

von Amiden reagieren, die im Widerspruch mit der Hinsbergschen Regel alkaliunlöslich sind.

Das Verhalten der flüchtigen Basen gegen salpetrige Säure ermöglicht eine Reindarstellung der sekundären und tertiären Amine unter Verlust der Aminbasen. Letztere werden durch salpetrige Säure zerstört, indem zunächst ein Zerfallen der Base in Ammoniak und Alkohol erfolgt.

$$CH_2NH_3 + H_2O = CH_3OH + NH_3.$$

Im weiteren Verlauf der Reaktion bilden sich Salpetrigäther, während das Ammoniak in Stickstoff und Wasser zersetzt wird. In den Imidbasen tritt eine Substitution des Wasserstoffs durch die Gruppe „NO" ein; man erhält Nitrosoderivate[1])

$$(C_2H_5)_2NH + HNO_2 = (C_2H_5)_2N\cdot NO + H_2O$$

Auf die Nitrilbasen wirkt salpetrige Säure nicht ein.

Die primären Basen vereinigen sich mit Schwefelkohlenstoff zu den Aminsalzen alkylierter Dithiocarbamidsäuren. So entsteht mit Aethylamin - äthyldithiocarbamidsaures Aethylamin:

$$CS(NH\cdot C_2H_5)SH\cdot NH_2\cdot C_2H_5$$

Werden solche Salze erhitzt, so bilden sie unter Schwefelwasserstoffentwicklung Dialkylthioharnstoffe; z. B.:

$$CS(NH\cdot C_2H_5)_2$$

Diäthylthioharnstoff; wird ihre Lösung mit Quecksilberchloridlösung versetzt, so fallen die Quecksilbersalze der Säuren aus, welche beim Kochen mit Wasser in Quecksilbersulfid und das entsprechende Senföl zerfallen[2]).

$$[CS(NH, C_2H_5)_2S]_2Hg = 2CSNC_2H_5 + HgS + H_2S.$$

Noch empfindlicher wird die Reaktion, wenn man statt Sublimat Eisenchloridlösung benutzt[3]) weil dann die Entschwefelung des gebildeten Senföls durch überschüssiges Sublimat vermieden wird.

---

[1]) Geuther, A. 128, 151.
[2]) Hofmann, B. VIII, 101.
[3]) Weith, B. VIII, 461.

Während Diazoverbindungen mit primären aromatischen Aminen und auch mit Benzylamin[1]) im Allgemeinen im Verhältnis gleicher Moleküle zu Diazoniumverbindungen zusammentreten und nur unter besonderen Bedingungen[2]) Bisdiazoaminokörper bilden, konnten Goldschmidt und Radl[3]) bei der Einwirkung verschiedener aromatischer Diazoniumsalze auf Methylamin, Aethylamin und Allylamin nur Bisdiazoaminokörper erhälten. Dimroth[4]) machte die Beobachtung, dass in erster Phase stets ein Mol. Diazoniumsalz mit einem Mol. eines aliphatischen Amines reagiert. Dabei entstehen die Triazene, Substanzen von ausserordentlich geringer Beständigkeit. Sie lassen sich leicht nachweisen, da sie znm Unterschiede von den Bisdiazoaminokörpern, mit Säuren schon in der Kälte Stickstoff entwickeln. Immerhin ist die Neigung, sich mit zwei Molekülen Diazoverbindung zu vereinigen bei den aliphatischen Aminen viel stärker ausgeprägt, als bei den aromatischen Basen; auch wenn man das Amin in erheblichem Ueberschuss anwendet, wird die Bisdiazoaminoverbindung in überwiegender Menge gebildet. Es gelingt jedoch die Reaktion so zu leiten, dass sie bei der Monodiazoamidoverbindung stehen bleibt, wenn man das durch Kuppelung entstandene Triazen stets augenblicklich der wässrigen Lösung durch Ausäthern entzieht.

Wie Franz Sachs und Ludwig Sachs[5]) gezeigt haben, gehen tertiäre Amine mit Alkylmagnesiumsalzen Verbindungen ein. Sie fanden darin die Ansicht Tschelinzeff's[6]) bestätigt, nach welcher tertiäre Amine bei den Grianard'schen Magnesiumverbindungen den komplexiv gebundenen Aether zu vertreiben vermögen.

Bei den Versuchen, durch Umlagerung alkylphenylcarbaminsaurer Magnesiumsalze die Kolbe'sche Salicylsäure-

---

[1]) B. XXI, 1016.
[2]) B. XXVII, 703 u. 2596.
[3]) B. XXII, 933.
[4]) B. XXXVIII, 2328.
[5]) B. XXXVII, 3088.
[6]) B. XXXVII, 2081.

Synthese auf stickstoffhaltige Substanzen zu übertragen, machte Houben[1]) die Beobachtung, dass auch die Halogenmagnesiumderivate der primären und sekundären Amine sich an die Alkylmagnesiumhaloide anlagern und dadurch deren Reaktionsfähigkeit zum Teil aufheben. Bei den Versuchen[2]) stellte sich heraus, dass sowohl die meisten Salze des Ammoniums, wie auch der Amine und Hydrazine durch magnesiumorganische Verbindungen völlig zersetzt werden können unter Bildung neuer interessanter Komplexverbindungen. Fügt man z. B. zu einer Methylmagnesiumjodidlösung trocknen feinpulvrigen Salmiak, so beginnt eine ruhige, gleichmässige Methanentwicklung. Der Salmiak verschwindet allmählich und an seine Stelle tritt ein farbloses Oel, das sich als Schicht zu Boden setzt und nach einigen Stunden ist der Aether über derselben fast vollständig vom Alkylmagnesiumhaloid befreit; heftiger reagieren Aethylmagnesiumbromid und Aethylmagnesiumchlorid mit Salmiak, sodass das Reaktionsgemisch gut gekühlt werden muss.

Den Verlauf der Reaktion zwischen Methylmagnesiumjodid und Salmiak, glaubt Houben[3]) falls bei gewöhnlicher Temperatur gearbeit wird, in folgende Gleichung zusammenfassen zu können.

$$2\,CH_3MgJ + NH_4Cl = 2\,CH_4 + NH_2MgJ + MgJCl.$$

Tschugajeff[4]) hat das Verhalten der Amine zum Succinimidkupfer zum Gegenstande seiner Untersuchungen gemacht und festgestellt, dass die primären Amine sehr beständige Cupraminderivate geben, die sämtlich nach der Formel

$$(Su)_2\,Cu \cdot 2\,a$$

zusammengesetzt sind.

Mit sekundären Aminen konnten nur wasserhaltige Dimethylverbindungen von der Formel:

---

[1]) B. XXXVII, 3978.
[2]) B. XXXVIII, 3017.
[3]) Loc. cit.
[4]) B. XXXVIII, 2899.

$$(Su)_2\,Cu\cdot 2\begin{matrix}CH3\\CH3\end{matrix}\!\!>\!NH\cdot 2H_2O$$

erhalten werden.

Verbindungen der sekundären Amine sind nur für die ersten Glieder der homologen Reihe, diejenigen der tertiären aliphatischen Amine überhaupt nicht darstellbar. Die Affinität des Komplexes $(Su)_2\cdot Cu$ zu den beiden Aminmolekülen nimmt also beim Uebergang von den primären zu den sekundären und tertiären Aminen regelmässig ab.

Beilstein und Wiegand[1]) untersuchten das Verhalten des Aethylamins gegen Schwefelsäureanhydrid in der Erwartung ein Taurin oder Isotaurin zu erhalten, es entsand aber eine dritte isomere Verbindung, die Aethylsulfaminsäure:

$$NH(C_2H_5)SO_2\cdot OH$$

Dieses Resultat bewog Beilstein und Wiegand[2]) auch das Verhalten anderer Basen gegen Schwefelsäureanhydrid zu untersuchen, und dabei fanden sie, dass sich die Basen der Fettreihe total verschiedeu von denen der aromatischen Reihe verhalten. Während das Anilin und seine Homologen ausnahmslos leicht mit Schwefelsäureanhydrid in Verbindung treten und dabei Sulfonsäuren bilden, liefern die Basen der Fettreihe keine Sulfonsäuren, sondern nehmen Schwefelsäureanhydrid auf unter Bildung von alkylierten Sulfaminsäuren. Hierbei ist es gleichgültig, ob man es mit einem primären, sekundären oder tertiären Amin zu tun hat. Immer erfolgt die Anlagerung des Schwefelsäureanhydrids an den Stickstoff und nie an den Kohlenstoff der Base.

Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Fettamine haben Mamlock und Wolffenstein[3]) zuerst untersucht. Dipropylamin wurde mit etwas mehr als der entsprechenden Menge Wasserstoffsuperoxyd angesetzt, die Lösung nach Verbrauch des Superoxyds mit Salzsäure neutralisiert und

---

[1]) B. XVI, 1264.
[2]) loc. cit.
[3]) B. XXXIII, 159.

im Vakuum stark eingeengt: Sie erhielten so das Dipropylhydroxylamin:

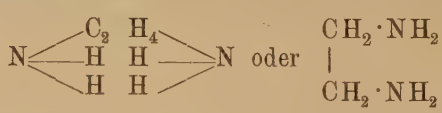
$$(C_3H_7)_2N \cdot OH.$$

Ungesättigte Amine lassen sich wie Harries und Reichert[1]) gefunden haben, nach der Ozonoxydationsmethode[2]) in die schwer zugänglichen Aminoaldehyde überführen. Harries und Reichert[3]) haben zunächst das Allylamin untersucht. Sie leiteten in eine wässrige Lösung von Allylaminchlorhydrat Ozon und bemerkten nach kurzer Zeit, dass die Lösung Fehling'sche Lösung stark reduzierte, ein Zeichen, dass die Aldehydspaltung vor sich gegangen war; daneben lässt sich Wasserstoffsuperoxyd nachweisen.

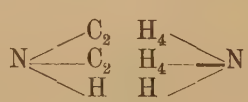
Die Reaktion geht folgendermassen vor sich:

$$CH_2{:}CHCH_2NH_2HCl \cdot + O_3 + H_2O = OCH \cdot CH_2 \cdot NH_2HCl + H_2O_2$$

Wie man die Monamine als Abkömmlinge des Ammoniaks oder auch als Derivate der einwertigen Alkohole auffassen kann, so lassen sich die Diamine entweder aus den zweiwertigen Alkoholen ableiten, deren Hydroxylgruppen durch Ammoniakreste „NH_2" ersetzt sind, oder vom Ammoniak, indem zwei Wasserstoffatome in zwei Molekülen durch Alkylen ausgetauscht werden, z. B. Aethylendiamin:



dieses ist ein primäres Diamin, doch gibt es auch sekundäre z. B. Diäthylendiamin:



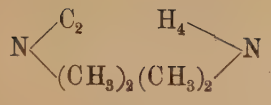
Neben zweiwertigen Radikalen können auch einwertige Alkyle in das Amin eintreten, z. B. Tetramethyläthylendiamin:

---

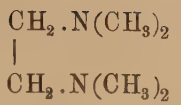
[1]) B. XXXVII, 612.

[2]) B. XXXVI, 1933, 2991, 3001 u. 3638.

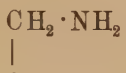
[3]) loc. cit.



oder



Ebenso können aus den zweiwertigen Alkoholen Verbindungen abgeleitet werden, die nur einen Ammoniakrest enthalten, und da sie gleichzeitig Hydroxylverbindungen sind, als „Oxyalkylbasen“ oder „Hydramine“ bezeichnet werden z. B. Aethylenhydramin:



Ladenburg[1]) nennt letztere Verbindungen „Alkine“, indem er die Carbinolgruppe = C(OH) hier als „Alkin“ bezeichnet und die Verbindung

$$N(C_2H_5)_2 - CH_2 - CH_2(OH)$$

„Diäthylmethylinalkin“ nennt.

Werden endlich in einem Ammoniak zwei Wasserstoffatome durch ein zweiwertiges Alkoholradikal ersetzt, so entstehen die „Imine“, z. B. Trimethylenimin:

$$(C_3H_6)''NH$$

Die Bildungsweisen der Diamine sind meist analog denen der Alkylamine und sind dort ausführlich besprochen worden.

Unter den Diaminen der Fettreihe sind die Methylendiamine von besonderem Interesse.

Das Trimethylendiamin:

$$NH_2(CH_2)_3NH_2$$

stellten E. Fischer und H. Koch[1]) aus Trimethylenbromid und alkoholischem Ammoniak dar. Sie liessen ein Gemisch von 1 Gewichtsteil Trimethylenbromid und 8—9 Gewichtsteilen einer bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung drei bis vier Tage bei Zimmertemperatur stehen.

[1]) B. XII, 2583.

Aus Trimethylendiamin entsteht bei Abspaltung von Ammoniak das Trimethylenimin $C_3H_6:NH$ — eine piperidinähnliche Flüssigkeit[1]).

Das Tetramethylendiamin:

$$H_2N(CH_2)_4NH_2$$

wurde von Ladenburg[2]) aus Aethylencyanür durch Reduktion erhalten; als Nebenprodukt entstand eine geringe Menge Pyrrolidin.

Pentamethylendiamin:

$$H_2N(CH_2)_3NH_2$$

gewann Ladenburg[3]) aus dem Trimethylencyanür. Eine alkoholische Lösung von Trimethylencyanür wurde auf dem Wasserbade erhitzt, und dann möglichst rasch Natrium eingetragen. Ausser Pentamethylendiamin bilden sich Ammoniak und kleine Mengen einer flüchtigen Base die beim Abdestillieren des Alkohols mit übergehen. Die flüchtige Base erwies sich bei der Untersuchung als Piperidin (Ladenburg)[4]).

Die Spaltung des Pentamethylendiamins in Piperidin und Ammoniak verläuft verhältnismässig glatt beim Erhitzen des Chlorhydrats und zwar am besten bei raschem Erhitzen.

Das Hexamethylendiamin:

$$H_2N(Ch_2)_6NH_2$$

wurde zuerst von Solonina[5]) (nach der Hofmannschen Abbaumethode) und von Curtius und Clemm[6]) nach dem Azidverfahren) dargestellt.

Braun und Müller[7]) gewannen es, indem sie das aus Benzoylpiperidin entstehende Benzoyl-ε-amylamin:

$$C_6H_5CO\cdot NH(CH_2)_5Cl.$$

---

[1]) B. XXXIII, 2031.
[2]) B. XIX, 783.
[3]) B. XVIII, 2956.
[4]) B. XXXVIII, 3100.
[5]) Jour. de russ. phys. chem. Ges. XXVIII, 558.
[6]) B. XXIX, 1167
[7]) B. XXXVIII, 2203.

in das Benzoyl-ε-Ceucinnitril:

$$C_6H_5CONH(CH_2)_5CN$$

überführten, darin die Cyangruppe reduzierten und den Benzoylrest abspalteten.

Heptamethylendiamin:

$$H_2N(CH_2)_7NH_2$$

wurde ebenfalls zuerst von Solonina[1]) aus Azelainsäure dargestellt. Braun und Müller[2]) gewannen es durch Reduktion des Pimelinsäurenitrils:

$$CN(CH_2)_5CN$$

Letzteres entsteht aus dem 1,5-Dichlorpentan oder dem 1,5-Dibrompentan bei der Aufspaltung des Piperidins (aus Benzoylpiperidin und Phosphorpentachlorid)[3]).

Oktomethylendiamin:

$$H_2N(CH_2)_8NH_2$$

ist zuerst von Breyceleven[4]) dargestellt und kurz beschrieben worden. Solonina[5]) erhielt es aus der Sebacinsäure nach der Hofmann'schen Abbaumethode.

Das Nonomethylendiamin

$$H_2N(CH_2)_9NH_2$$

wurde von Solonina[6]) aus dem Nitril der Azelainsäure gewonnen. Letzteres war aus der Azelainsäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstanden. Nach der Ladenburg'schen Methode wurde das Nitril reduziert und so das entsprechende Diamin erhalten.

Die Darstellung der Amine durch Reduktion der Nitrokörper, welche in der aromatischen Reihe den ersten Platz einnimmt, spielt in der Fettreihe eine nur untergeordnete Rolle da man in dieser die Nitrokörper nicht auf so ein-

[1]) Jour. d. russ. phys. chem. Ges. XXVIII. 858.
[2]) B. XXIX. 1167.
[3]) B. XXXVIII. 2203.
[4]) J. d. russ. phys. chem. Ges. 28. 562.
[5]) B. XXXVIII. 2203.
[6]) B. XXXVII. 3583.

fachem Wege erhalten kann, wie in der aromatischen Reihe. In dieser Beziehung bilden die höheren Kohlenwasserstoffe und Naphtene gewissermassen einen Uebergang zu der aromatischen Reihe, indem sie mit verdünnter Salpetersäure unter Druck erhitzt ebenfalls Nitrokörper liefern, die durch Reduktion Amine bilden (B 25 R 108, B 26 R 879, B 27 R 468, B 28 R 853). Die höheren Kohlenwasserstoffe und Naphtene bilden den Hauptbestandteil des Erdöls. Letztere die im amerikanischen Petroleum nur in geringer Menge enthalten sind, finden sich jedoch in grösserer Menge im deutschen und galizischen Erdöl und bilden den Hauptbestandteil des russischen Naphtas, dessen Fundort — einer der reichsten der Welt — die Halbinsel Apscheron am kaspischen Meer ist. Die Naphtene bilden eine homologe Reihe von der allgemeinen Formel C_nH_{2n}, doch sind nur die wenigsten Glieder dieser Reihe untersucht worden. Da sie weder Brom addieren noch vom Kaliumpermanganat oxydiert werden, müssen sie einen mit Wasserstoff gesättigten ringförmigen Kern haben.

Da ein Teil der Naphtene durch gewisse Reagentien, wie rauchende Salpetersäure, rauchende Schwefelsäure, Brom und Aluminiumbromid, in Benzolverbindungen übergeführt werden kann, glaubte man früher[1]), dass sie einen Sechsring enthalten müssten und hydrierte Benzole seien. Neuere Forschungen haben aber ergeben, dass nur ein Teil der Naphtene Hexamethylene sind, während die anderen sich vom Penthamethylen ableiten.

Ein primäres Naphtenamin ist zuerst von Aschan[2]) aus der Heptanaphtencarbonsäure

$$C_7H_{13}COOH$$

dargestellt worden. Durch längeres Erhitzen der Carbonsäure mit Rhodanammonium wurde das Säureamid gewonnen,

---

[1]) Aschan, Commentat. variae in mem. actor. CCl annorum Helsingfors.

[2]) Acta soc. seient. Fenniae XIX. Helsingforsia 1893.

welches nach der Hofmann'schen Methode mit Brom und Natronlauge behandelt, das primäre Amin ergab:

$$C_7H_{13}CONH_2 + Br_2 + 4NaOH = C_7H_{13}NH_2 + 2NaBr + Na_2CO_3 + 2H_2O$$

Sekundäre und tertiäre Amine der Naphtene werden durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen erhalten. Beim Behandeln der Kohlenwasserstoffe mit verdünnter Salpetersäure [1]) vom spezifischen Gewicht 1,025—1,075 im geschlossenen Rohr entstehen durch Abspaltung einer Methylgruppe Verbindungen von der allgemeinen Formel

$$C_nH_{2n-1}NO_2.$$

Die Amine der Naphtene sind unzersetzt destillierende Flüssigkeiten, deren Siedetemperaturen mit der Länge und Anzahl der Seitenketten steigen. Die niederen Glieder sind in Wasser löslich, mit steigendem Molekulargewicht nimmt die Löslichkeit ab.

Die einfachste aromatische Base, das Anilin, kann man entweder als Benzol auffassen, indem ein Wasserstoffatom gegen die Amidogruppe ausgetauscht ist, oder als Ammoniak in welchem ein Wasserstoffatom durch die Phenylgruppe C_6H_5 ersetzt ist. Ersterer Auffassung entsprechend leiten sich von allen Benzolkohlenwasserstoffen Amidoverbindungen ab und zwar sowohl Monamine, als Diamine, Triamine etc. Nach letzterer Auffassung kann in das Ammoniak die Phenylgruppe wiederholt eintreten unter Bildung von sekundären, tertiären Aminen. Auch durch Eintritt von Alkoholradikalen in die Monamine, Diamine etc., können sekundäre und tertiäre Amine und quaternäre Ammoniumverbindungen entstehen. Tritt der Ammoniakrest in die Seitenkette ein, so entstehen isomere Verbindungen, die sogenannten gemischten Amine. Letztere nähern sich in ihren Eigenschaften mehr den aliphatischen Aminen und entstehen ebenso, wie diese.

Die rein aromatischen Amine haben einen weniger positiven Charakter, als die der Fettreihe; was darauf beruht,

---

[1]) Wischin, 24.

dass die Kohlenwasserstoffreste der Benzolreihe mehr negative Eigenschaften besitzen als die Alkoholradikale. Substituiert man die Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Phenyl, so wird der basische Charakter sucsessive abgeschwächt. Das Anilin hat basische Eigenschaften, doch sind sie schwächer als die des Aethylamins. Beim Diphenylamin sind die basischen Eigenschaften so stark abgeschwächt, dass seine Salze von Wasser gespalten werden.

Das Triphenylamin endlich besitzt gar keine basischen Eigenschaften und vermag nicht mit Säuren Salze zu bilden. Für den mehr negativen Charakter der aromatischen Amine spricht auch der Umstand, dass die Wasserstoffatome der Amido- und Imidogruppe durch Metall ersetzt werden können.

Die primären aromatischen Amine werden fast ausschliesslich durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen dargestellt.

$$C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

Als Reduktionsmittel werden gewöhnlich Zinn und Salzsäure oder Zinnchlorür in salzsaurer Lösung angewendet. Zur technischen Darstellung von Anilin verwendet man Eisenspähne und Salzsäure. Reduzierend wirkt bei dieser Methode teils der entstehende Wasserstoff, teils das sich zu Ferrisalz [1]) oxydierende Ferrosalz.

Ferner entstehen die Amine durch Reduktion der Nitrosobenzole, der Hydrazoverbindungen und der Hydrazine.

In der Amidogruppe alkylierte aromatische Amine lagern sich unter dem Einfluss hoher Temperatur in der Weise um, dass die Alkylreste mit Wasserstoffatomen aus dem aromatischen Kern den Platz tauschen. Die Reaktion wurde von Hofmann und Martius [2]) beobachtet bei der Methylierung von Anilin durch Erhitzen von salzsaurem

---

[1]) B. 27, 1431.

[2]) B. B. V, 715; VII, 527; IX, 1293; XII, 1730.

Anilin mit Methylalkohol unter Druck. Zunächst bildet sich dabei Methyl- und Dimethylanilin nach folgenden Gleichungen

$$C_6H_5NH_2 \cdot HCl + CH_3(OH) = H_2O + C_6H_5NH(CH_3)HCl$$

$$C_6H_5NH(CH_3)HCl + 2\,CH_3(OH) = 2\,H_2O + C_6H_5(CH_3)_2HCl$$

Sobald bei diesem Prozess die Temperatur auf 300° steigt, bilden sich beträchtliche Mengen im aromatischen Kern methylierter, primäres Basen durch molekulare Umlagerung des ursprünglich entstandenen sekundären und tertiären Amins:

$$C_6H_5NH(CH_3)HCl = \underset{4}{CH_3}.C_6H_4.\underset{1}{NH_2}HCl.$$

$$C_6H_5N(CH_3)_2HCl = \underset{2,4}{(CH_3)_2}C_6H_3\underset{1}{NH_2}HCl.$$

Auch quaternäre Ammoniumverbindungen unterliegen dieser Atomverschiebung: aus Trimethylphenyliumjodid entsteht, je nach der Höhe und Dauer des Erhitzens, nacheinander das tertiäre Dimethyltoluidin, das sekundäre Methylxylidin und das primäre Mesidin:

$$C_6H_5N(CH_3)_3J = \underset{4}{CH_3}C_6H_4\underset{1}{N}(CH_3)_2HJ =$$

$$\underset{2,4}{(CH_3)_2} \cdot C_6H_3 \cdot \underset{1}{NH}(CH_3)HJ = \underset{2,4,6.}{(CH_3)}C_6H_2NH_2 \cdot HJ$$

Praktisch wird die Synthese aromatischer Amine so ausgeführt, dass man entweder die salzsauren Salze alkylierter Aniline für sich oder besser die salzsauren Salze primärer aromatischer Basen mit Fettalkoholen in geschlossenen Gefässen zunächst etwa 10 Stunden auf 200°, dann ebenso lange auf 300° erhitzt.

Zur synthetischen Darstellung im aromatischen Kern alkylierter primärer Amine ist das Verfahren sehr wertvoll, ziemlich allgemein anwendbar und hat Eingang in die Technik gefunden, so zur Gewinnung von Cumidin aus Xylidin und Methylalkohol.

Auf Amine der Fettreihe erstreckt sich die Reaktion nicht, ebensowenig auf rein aromatische Amine — $(CH_3)_3N$

Trimethylamin und $(C_6H_5)_2NH$ Diphenylamin lagern sich unter keiuer Bedingung um — sondern sie ist beschränkt auf Amine, welche gleichzeitig aromatische und fette Kohlenwasserstoffreste an Stickstoff gebunden enthalten.

Jackson und Wing[1]) erhielten Anilin, indem sie nach der Methode von Beilstein und Geuther[2]) dargestelltes Natriumamid mit benzolsulfosaurem Kalium erhitzten, bis die anfangs gebildeten Tropfen sich durch die ganze Masse verbreiteten.

Eine direkte Bildungsweise aromatischer Amine aus den Kohlenwasserstoffen hat Graebe[3]) gefunden. Er erwärmte feingepulvertes salzsaures Hydroxylamin mit Benzol und Chloraluminium und erhielt dabei Anilin:

$$C_6H_6 + NH_2OH = C_6H_5NH_2 + H_2O.$$

Sekundäre und tertiäre Amine, die Alkoholradikale enthalten, entstehen wie die entsprechenden Verbindungen der Fettreihe durch Einwirkung von Alkylbromid oder -jodid auf die primären Amine. An Stelle von Alkyljodiden können auch Alkohole angewendet werden. Doch muss im letzteren Falle ein Halogensalz des primären Amins, am besten das Bromsalz in Anwendung kommen und die Temperatur bis 250° gesteigert werden.

Rein aromatische sekundäre Amine entstehen durch Erhitzen der primären Basen mit ihren salzsauren Salzen,

Rein aromatische tertiäre Amine erhält man durch Erhitzen von Brombenzol mit den Kaliumverbindungen der primären oder sekundären Amine.

Nach E. Fischer und Windäus[4]) bleibt die Bildung quaternärer Ammoniumverbindungen der aromatischen Reihe beim Behandeln mit Jodmethyl nur aus wenn beide der Aminogruppe benachbarte Stellungen durch Methyl ersetzt sind. So liefert das: Dimethyl-1,3 dimethyl-

---

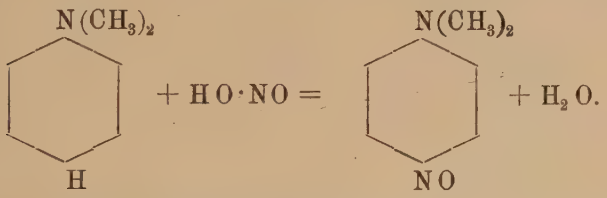
[1]) B. XIX, 1902.
[2]) Ann. Chem. Pharm. CVIII, 88.
[3]) B. XXXIV, 1778.
[4]) B. XXXIII, 1971.

amino-4-brom-5-benzol kein quaternäres Ammoniumjodid. Aus Dimethyl-1,3-amino-4-brom-6-benzol entsteht das Dimethyl-1,3-trimethylammoniumjodid-4-brom-6-benzol.

Charakteristisch ist das Verhalten der salpetrigen Säure zu den aromatischen Aminen. Während die primären Amine mit salpetriger Säure Diazoverbindungen bilden:

$$C_6H_5 \cdot HNO_3 + HO \cdot NO = C_6H_5N_2NO_3 + 2H_2O.$$

die leicht in die Phenole übergeführt werden können entstehen aus den sekundären — Nitrosoamine. Aus den tertiären Basen entstehen Nitrosoverbindungen, die die Nitrosogruppe am Benzolkern gebunden enthalten, und zwar in Parastellung:



Die primären Amine verbinden sich in der Wärme mit Citrakonsäure unter Wasseraustritt zu alkylierten Amiden der Citrakonsäure, sekundäre und tertiäre Basen aber nicht[1]). Unterwirft man das Gemenge der Destillation, so entweichen Methyl- und Dimethylanilin mit den Wasserdämpfen, während das Anilin als Citrakonalinsäure zurückbleibt.

Mit Salz- oder Schwefelsäure geben nach Hofmann[2]) nur die primären Amine gut kristallisierende Salze.

Beim Fällen einer sauren Lösung von Dimethylanilin mit gelbem Blutlaugensalz bildet sich nach E. Fischer[3]) das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Ferrocyanwasserstoffsalz:

$$[C_6H_5N(CH_3)_2]_2 \cdot H_4Fe(CN_6) + 2H_2O.$$

Das entsprechende Methylanilinsalz ist schon leichter löslich, und das Anilinsalz löst sich sehr leicht.

---

[1]) Michael, Am. IX, 195.
[2]) B. VII, 527.
[3]) Ann. CXC, 184.

Mit Säurechloriden geben die sekundären Amine Säurederivate, die tertiären dagegen nicht.

Pawlewski[1]) hat gezeigt, dass die aromatischen Amine und einige Amidoverbindungen von Thioessigsäure leicht acetyliert werden. Später konnte Eibner[2]) in zwei Fällen feststellen, dass hierbei ausser einer Acetylierung der Aminoverbindung auch eine Addierung der Gruppe „SH“ im Molekül stattfindet. Die Untersuchungen über die Acetylierung der Aminoverbinnungen mit Thioessigsäure setzte Pawlewski fort und fand, dass die Acetylierung leicht von statten geht und normal verläuft.

Die Reaktion zwischen Glycerin resp. dessen Chlorhydraten und aromatischen Basen ist vielfach bearbeitet worden. Claus[3]) erhitzte Anilin mit Dichlorhydrin und konnte aus dem verharzten Reaktionsprodukt kleine Mengen einer Verbindung isolieren, die von ihm als Dianilidoglycerin angesprochen wurde. Nach S. v. Hoermann[4]) reagiert Epichlorhydrin mit Anilin schon in der Kälte. Fouconnier[5]) konnte durch Erhitzen von Anilin und Epichlorhydrin eine Verbindung darstellen, die er als Oxypropylendiphenyldiamin bezeichnet und deren Bildung nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_5NH_2 + ClCH_2\cdot\overset{\overset{\displaystyle O}{\diagup\diagdown}}{CH - CH_2} =$$
$$C_6H_5NH_2Cl + C_6H_5NHCH(OH)CH_2NH\cdot C_6H_5$$

erfolgen soll.

Auf einem Umwege gelangten Bamberger und Ritschelt[6]) zu dem Anilglycerin:

$$C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)CH_2OH$$

---

[1]) B. XXXI, 661.
[2]) B. XXXIV, 654.
[3]) B. VIII, 242.
[4]) B. XV, 1542.
[5]) Compt. rend. CVI, 605 u. CVII, 250.
[6]) B. XXVII, 3425.

Sie liessen auf eine absolut alkoholische Lösung von Natriumformanilid Dichlorhydrin einwirken; verseiften mit alkoholischem Kali und erhielten auf diesem Wege die Verbindung:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5 \cdot$$

aus welcher durch Erhitzen mit Salzsäure das Anilglycerin gewonnen wird.

Paal und Semminger[1]) haben durch Einwirkung von Epichlorhydrin auf o-Amidobenzylalkohol eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}ClNO_2$ dargestellt, in welcher das Chlor ziemlich fest gebunden ist.

Cohn und Friedländer[2]) lösten p-Toluidin in verdünntem Alkohol und setzten 1 Mol. Epichlorhydrin zu. Nach kurzer Zeit trübte sich die Flüssigkeit unter starker Erwärmung. Das sich abscheidende Oel erstarrte nach kurzer Zeit zu einer harten Krystallmasse $C_{10}H_{14}NOCl$, die durch Umkrystallisieren völlig gereinigt werden konnte. Die quantitativ verlaufende Umsetzung besteht in der Aufspaltung der Aethylenoxydverbindung unter direkter Anlagerung von p-Toluidin, während das Chlor garnicht zur Reaktion kommt. Erwärmt man die alkoholische Lösung der Substanz mit Natriumäthylat, so bildet sich Chlornatrium und die Verbindung

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH)CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$$

Meigen und Nottebohm[3]) fanden, dass aromatische primäre Amine mit einem einfachen Benzolkern bei der Oxydation mit unterbromigsaurem Natrium stets in Azoverbindungen übergehen, während bei den Verbindungen mit kondensierten Kernen die Stellung der Amidogruppe insofern von Einfluss ist, als bei β-Derivaten Azine entstehen, α-Derivate aber überhaupt keine fassbaren Produkte ergeben.

Ersetzt man in Benzol zwei Wasserstoffatome durch die Amidogruppe, so entstehen Diamidobenzole oder Phe-

---

[1]) B. XXVII, 1087.
[2]) B. XXXVII, 3034.
[3]) B. XXXIX, 744.

nylendiamine $C_6H_4(NH_2)_2$, die durch Reduktion von Dinitrobenzol oder von Nitranilin erhalten werden können. Ferner ontstehen sie aus den sechs Diamidobenzoësäuren unter Abspaltung von Kohlendioxyd, wenn man sie mit Natronkalk erhitzt.

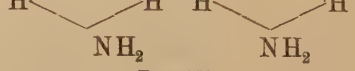
$$C_6H_3(NH_2)_2COOH = CO_2 + C_6H_4(NH_2)_2.$$

Auch kann man in ein Monamin eine neue Amidogruppe einführen, indem man jenes zunächst durch Kuppeln mit einer Diazoverbindung in einen Azofarbstoff überführt und diesen durch Reduktion spaltet. Hierbei tritt die neue Amidogruppe in die p-Stellung ein, ist letztere besetzt, so tritt sie in die Orthostellung.

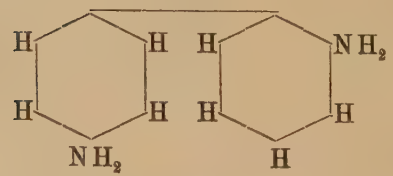
Wenn starke Säuren auf Hydrazobenzol einwirken, so bilden sich Salze, welche nicht eine Verbindung von Hydrazobenzol mit der Säure, sondern Salze neuer durch Umlagerung entstandener Basen sind[1]).

$$C_6H_5 \cdot NH — NH \cdot C_6H_5 + 2HCl =$$
$$HClNH_2C_6H_4 — C_6H_4NH_2 \cdot HCl$$

Aus Hydrazobenzol entstehen hierbei zwei isomere Diamidodiphenyle, wovon das eine, das eigentliche Benzidin, beide Amidogruppen symmetrisch in Parastellung hat, während dem anderen, dem Diphenylin oder β-Benzidin, die asymmetrische Orthoparastellung zukommt.



Benzidin



Diphenylin.

[1]) Hofmann, Jahresb. 1863, 424.

Analog der vorhergehenden Reaktion erhielten Nietzky und Goll[1]) aus Hydrazonaphtalin mit konzentrierter Salzsäure zwei Diamidonaphtyle. Naphtidin und Dinaphtylin.

Die Diamine sind meist feste, in Tafeln oder Blättchen kristallisierende, unzersetzt destillierende Verbindungen. Sie werden durch Oxydationsmittel nicht angegriffen und bräunen sich beim Liegen an der Luft in kurzer Zeit. Als Biderivate kommen die Phenylendiamine in drei isomeren Formen von erheblich verschiedenen Eigenschaften vor.

Die Diamine bilden leicht Kondensationsprodukte: so setzen sie sich mit Fettsäuren zu den sogenannten Anhydrobasen oder Benzimidazolen um:

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + HOOC\cdot CH_3 = C_6H_4\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_3 + 2H_2O$$

Dieselben Verbindungen entstehen bei der Reduktion von o-Nitroacetanilid mit Zinn und Salzsäure:

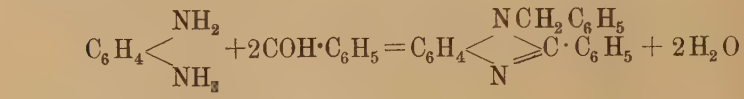
$$C_6H_4\begin{matrix}NH\cdot CO\cdot CH_3\\NO_2\end{matrix} + 6H = C_6H_4\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_3 + 3H_2O$$

Ladenburg[2]) wurde bei seinen Untersuchungen über Kondensationen in der Orthoreihe zum Studium der zwischen Orthodiaminen und Aldehyden stattfindenden Reaktion geführt. Früher[3]) war es ihm gelungen, aus o-Toluylendiamin und Bittermandelöl eine Base darzustellen, die er unter dem Namen Dibenzylidentoluylendiamin beschrieb. Ladenburg glaubte anfangs, das hier keine für die Orthoreihe charakteristische Reaktion vorläge fand aber bei genauerer Untersuchung dass dem nicht so ist, dass sich auch hier die Orthoverbindungen von ihren Isomeren auszeichnen. Wenn es auch in einigen Fällen gelang, aus Meta- resp. Paradiaminen mit Aldehyden Kondensationsprodukte zu erhalten, so sind diese entweder ohne basische Eigenschaften, oder sie werden durch verdünnte Säuren so leicht zersetzt, dass es nicht gelingt,

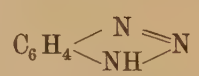
---

[1]) B. XVIII, 3254.
[2]) B. XI, 590.
[3]) B. X, 1123.

Salze oder andere Derivate derselben darzustellen. Die aus o-Diaminen und Aldehyden nach folgender Gleichung entstehenden Körper sind dagegen beständig und liefern wohl charakterisierte Derivate. Ladenburg hat diese Verbindungen Aldehydine genannt und versteht darunter Körper, die aus einem Molekül eines o-Diamins und 2 Mol. Aldehyden unter Austritt zweier Moleküle Wasser entstehen.



Salpetrige Säure führt die o-Diamine in die sog. Azimidoverbindungen über:



Der erste Körper dieser Klasse wurde von A. W. Hofmann[1]) dargestellt; zwei weitere Verbindungen sind von Griess[2]) gefunden worden und zwar zwei nach der Formel $C_7H_5N_3O_2$ zusammengesetzte isomere Säuren. Ladenburg[3]) hat zwei Basen $C_6H_5N_3$ und $C_7H_7N_3$ aus o-Diamidobenzol und o-Diamidotoluol dargestellt.

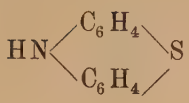
Durch Einwirkung von Eisenchlorid entstehen, aus den o-Diaminen rot gefärbte Körper, die Diamidophenazine.

Aus den Metadiaminen entstehen mit salpetriger Säure gelbbraune Farbstoffe; mit Diazobenzolchlorid die sogen. Chrysidine.

Die p-Diamine werden durch Eisenchlorid zu Chinonen oxydiert, die an ihrem halogenartigen Geruch erkennbar sind; bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff bilden die p-Diamine schwefelhaltige Farbstoffe, die sich von Thiodiphenylamin:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXV, 249.
[2]) B. V, 200.
[3]) B. IX, 219.



ableiten.

Durch Oxydation der p-Phenylendiamine bei Gegenwart von primären Aminen oder Phenolen entstehen bei gewöhnlicher Temperatur Indophenol- oder Indaminfarbstoffe, die beim Erhitzen in die Safranine übergehen.

Durch salpetrige Säure entstehen aus den p-Diaminen anfangs Diazoverbindungen, die nach kurzer Zeit in Chinone übergehen.

Die aromatischen Diamine haben eine grosse technische Bedeutung erlangt als Ausgangsprodukt für eine besondere Klasse von Diazofarbstoffen. Unter diese gehören als wichtige Vertreter die aus Benzidin und analogen Basen durch Einwirkung von salpetriger Säure und Kuppelung mit Aminen und Phenolen erhaltenen Farbstoffe, welche die bemerkenswerte Eigenschaft besitzen, sich in Form ihrer Alkalisalze auf ungebeizter Pflanzenfaser zu fixieren und daher neuerdings eine ausserordentlich grosse Verwendung erlangt haben. Bekannt ist besonders das aus Tetrazodiphenyl mit Naphtionsäure erhaltene Kongorot [1]).

Auch die vorliegende Arbeit enthält einige Vertreter dieser Klasse. Durch Kuppeln der Amidostilbazole mit diazotierter Sulfanilsäure und nachfolgender Reduktion des entstandenen Azofarbstoffes gelang es mir Diamidostilbazole darzustellen, die durch Diazotieren und Kuppeln mit Phenolen Farbstoffe ergaben.

---

[1]) Böttiger, D. R. P. 28753.

Experimenteller Teil.

Kondensation von α,α'-Lutidin mit o-Nitrobenzaldehyd.

o-Nitro-α'-Methyl-α-Stilbazol.

5 gr. α,α'-Lutidin wurden mit 5 gr. o-Nitrobenzaldehyd und wenig frisch geschmolzenem Chlorzink im Bombenrohr 10 Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bildete eine schwarzbraune teerartige Masse. Diese wurde mit heisser verdünnter Salzsäure aus dem Rohr gespült und aus dieser Lösung das unveränderte o-Nitrobenzaldehyd mit Wasserdampf abdestilliert. Hierauf wurde die Lösung mit starker Kalilauge übersättigt und nun das nicht in Reaktion getretene $\alpha\alpha'$-Lutidin mit Wasserdampf übergetrieben, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagierte. Der Kolbeninhalt wurde abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Aus dem Rückstande wurde die Base mit Alkohol ausgekocht und stark mit Wasser verdünnt.

Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde der Alkohol durch Kochen entfernt, diese Lösung stark eingedampft und das salzsaure Salz mehrfach aus heissem Wasser umkristallisiert. Durch Zersetzen des salzsauren Salzes mit Kalilauge wurde die Base in hellgelben Flocken erhalten. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurde das reine o-Nitro-α'-Methyl-α-Stilbazol in feinen hellgelben Nadeln erhalten, die nach längerem Trocknen bei 45° den Schmelzpunkt 55—57° zeigten. Die Ausbeute betrug 4—5 gr. Die Analyse lieferte folgende Ergebnisse:

0.1266 gr. Substanz ergaben:
0,3236 gr. CO_2
0,0608 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{12}N_2O_2$	
C 69,94 %	69,71 %
H 5,04 %	5,37 %

Die Base ist in Wasser nahezu unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Mit Säuren bildet sie Salze, mit den Salzen der Schwermetalle Doppelsalze. Sie lässt sich im Vakuum unzersetzt destillieren.

Salze des o-Nitro-α'-Methyl-α-Stilbazol.

Das salzsaure Salz.

$C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$

Mol.-Gew. = 276,6.

entsteht bei Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf die Base. Aus Wasser krystallisiert es in feinen seidenglänzenden Nadeln.

Es schmilzt bei 235—236° unter Zersetzung.

Analyse: Chlorbestimmung:
0,3430 gr. Substanz ergaben:
0,1790 gr. AgCl

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
12,81 % Cl	12,90 %

Das salpetersaure Salz

$C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HNO_3$

Mol.-Gew. = 303,2

wurde beim Zersetzen des salzsauren Salzes mit Salpetersäure und Silbernitrat erhalten. Nach dem Abfiltrieren des Chlorsilberniederschlages fiel beim Erkalten der Lösung das salpetersaure Salz in Form von seidenglänzenden, hellgelben Nadeln aus. In Wasser ist es durch Erwärmen leicht zu

lösen. Bei 148—149° schmilzt es unter Aufschäumen. Das geschmolzene Salz hat eine rotbraune Farbe. Es ist sehr schwer verbrennlich.

Die Analyse ergab Folgendes:

0,1358 gr. Substanz ergaben:
0,2734 gr. CO_2
0,0554 gr. H_2O

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
C 55,41 %	54,91 %
H 4,32 %	4,56 %

Das pikrinsaure Salz

$C_{20}H_{15}N_5O_9$

Mol.-Gew. = 469,4

wurde als gelber, flockiger Niederschlag erhalten beim Zusatz von alkoholischer Pikrinsäurelösung zur Lösung des o-Nitro-α'-Methyl-α-Stilbazoles in Alkohol. Es lässt sich weder aus siedendem Alkohol noch aus heissem Wasser umkrystallisieren. Bei ca. 210° sintert es zusammen und schmilzt bei 227—228° unter Schwärzung.

Analyse:

0,1099 gr. Substanz ergaben:
0,2048 gr. CO_2
0,0350 gr. H_2O

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
C 51,17 %	50,82 %
H 3,22 %	3,50 %

Das jodwasserstoffsaure Salz

$C_{14}H_{12}N_2O_2HJ$

Mol.-Gew. = 368,0

entsteht bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Base. Aus heissem Wasser umkristallisiert scheidet es sich in schwach gelblich gefärbten Blättchen ab. In Wasser löst sich das Salz erst bei längerem Kochen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 198—199°.

Die Analyse (Jodbestimmung) ergab folgendes:

0,2074 gr. Substanz gaben:
0,1311 gr. AgJ = 0,0708 gr. J

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
J 34,37 %	34,15 %

Das bromwasserstoffsaure Salz

$C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HBr$

Mol.-Gew. = 321,1

entsteht bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Base. Aus heissem Wasser lässt es sich leicht umkristallisieren und fällt beim Erkalten der Lösung in feinen gelben Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind, aus. Bei ca. 210° sintert es zusammen und bei 240—241° schmilzt es unter Zersetzung.

Analyse: Brombestimmung.

0,2135 gr. Substanz ergaben:
0,1245 gr. AgBr = 0,0530 gr. Br.

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Br 24,90 %	24,82 %

Das Quecksilberdoppelsalz

$C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$

Mol.-Gew. = 547,5

fällt aus auf Zusatz von Quecksilberchloridlösung zu der Lösung des Stilbazols in Salzsäure. Durch Umkristallisieren aus heissem Wasser wurde es in Form langer, hellgelber Nadeln, vom Schmelzpunkt 147—148° erhalten. Die Analyse: Quecksilberbestimmung ergab:

0,2119 gr. Substanz ergaben:
0,0896 gr. HgS

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Hg 36,54 %	36,44 %

Das Golddoppelsalz

$C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$

Mol.-Gew. = 580,2

erhält man auf Zusatz von Goldchloridlösung zu der Lösung des Stilbazols in Salzsäure als gelben amorphen Niederschlag, der sich beim Kochen zersetzt. Aus letzterem Grunde musste vom Umkristallisieren Abstand genommen werden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 191—192°.

Analyse: Goldbestimmung:

0,2053 gr. Substanz gaben:

0,0696 gr. Au

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Au 33,98 %	33,90 %

Das Platindoppelsalz

$(C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$

Mol.-Gew. = 889,9

fällt als gelbbraune amorphe Masse beim Hinzufügen von Platinchloridlösung zur Lösung des salzsauren Stilbazols. Aus heissem Wasser lässt es sich in Form von gelben Blättchen erhalten, die beim Trocknen eine hellbraune Färbung annehmen. Unter Zersetzung schmilzt es bei 207 bis 208°.

Analyse: Platinbestimmung:

0,1528 gr. Substanz gaben:

0,0331 gr. Pt

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Pt 21,89 %	21,66 %

Das saure schwefelsaure Salz

$C_{14}H_{12}N_2O_2H_2SO_4$

Mol.-Gew. = 338,3

entsteht bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Stilbazol. Aus heissem Wasser umkrystallisiert bildet es schöne gelbe Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind. Sein Schmelzpunkt liegt bei 130—131°.

Analyse: Schwefelsäurebestimmung:

0,6373 gr. Substanz gaben:

0,4408 gr. $BaSO_4$ = 0,1851 gr. H_2SO_4

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
H_2SO_4 29,01 %	29,04 %

Das Zinndoppelsalz

$C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl + SnCl_2$

Mol.-Gew. = 466,6

entsteht bei der Einwirkung von Zinnchlorürlösung auf das salzsaure Salz des o-Nitro-α′-Methyl-α-Stilbazols. Aus heissem Wasser kristallisiert es in langen schwach gelblich gefärbten Nadeln, die bei 225—226° schmelzen:

Analyse: (Zinnbestimmung:)

0,1836 gr. Substanz gaben:

0,0587 gr. SnO_2 = 0,0463 gr. Sn

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Sn 25,50 %	25,20 %

Das Zinkdoppelsalz

$C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl + ZnCl_2$

Mol.-Gew. = 413,0

entsteht bei der Einwirkung von Zinkchloridlösung auf das salzsaure Salz der Base. Aus heissem Wasser kristallisiert in gelben zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 195—196° schmelzen.

Analyse: (Zinkbestimmung:)

0,1457 gr. Substanz gaben:

0,0285 gr. ZnO = 0,0229 gr. Zn

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Zn 15,84 %	15,72 %

Das Bariumdoppelsalz

$C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl + BaCl_2$

Mol.-Gew. = 485,0

entsteht bei dem Zersetzen des schwefelsauren Salzes mit Baryumchlorid. Nachdem das Baryumsulfat heiss abfiltriert war, wurde das Filtrat stehen gelassen. Beim Erkalten schied sich das Baryumdoppelsalz in langen gelben Nadeln aus. Bei 238° verkohlt es ohne zu schmelzen.

Analyse (Baryumbestimmung):

0,2143 gr. Substanz gaben:

0,1004 gr. $BaSO_4$

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Ba 27,73 %	27,57 %

Kondensation von α,α′-Lutidin mit p-Nitrobenzaldehyd.

Darstellung von p-Nitro-α′-Methyl-α-Stilbazol.

5 gr. α,α′-Lutidin und 5 gr. p-Nitrobenzaldehyd wurden mit wenig frischgeschmolzenem Chlorzink 10 Stunden lang in Bombenröhren auf 180—190° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, das eine braune bröcklige Masse darstellte, wurde mit heisser verdünnter Salzsäure aus dem Rohr in einen Kolben gespült und dann mit Wasserdampf das unangegriffene p-Nitrobenzaldehyd abdestilliert. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt mit Kalilauge übersättigt, und das nicht in Reaktion getretene α,α′-Lutidin mit Wasserdampf übergetrieben. Der im Kolben verbliebene Rückstand wurde nach dem Erkalten abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen wurde das p-Nitro-α′-Methyl-α-Stilbazol mit Alkohol ausgekocht. Nach Zusatz von Wasser wurde die alkoholische Lösung eingedampft und dann durch mehrfaches Umkrystallisieren aus saurer Lösung das salzsaure Salz in langen gelben Nadeln erhalten. Dies wurde mit Kalilauge zersetzt, wobei sich die Base in gelbbraunen Flocken ausschied. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert

die Base in Form langer, gelber Nadeln, vom Schmelzpunkt 131—132°.

Die Analyse ergab Folgendes:

0,1211 gr. Substanz gaben:
0,3114 gr. CO_2
0,0572 gr. H_2O

Berechnet für: $C_{14}H_{12}N_2O_2$	Gefunden:
C 69,94 %	70,13 %
H 5,04 %	5,28 %

Das p-Nitro-α′-Methyl-α-Stilbazol ist in Wasser nahezu unlöslich; leicht löst es sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol. Mit Säuren bildet die Base Salze, mit den Salzen der Schwermetalle gibt sie Doppelverbindungen.

Salze des p-Nitro-α′Methyl-α-Stilbazols.

Das salzsaure Salz

$C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$

Mol.-Gew. = 276,6

wurde als Zwischenprodukt bei Gewinnung der Base erhalten. Aus neutralen Lösungen fällt das Salz gallertartig aus; aus saurer Lösung wurde es in langen, gelben Nadeln gewonnen, die bei 221—222° schmelzen.

Analyse (Chlorbestimmung):

0,1244 gr. Substanz gaben:
0,0639 gr. $AgCl_2$

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Cl 12,81 %	12,70 %

Das salpetersaure Salz

$C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HNO_3$

Mol.-Gew. = 303,2

wurde beim Behandeln des p-Nitro-α′-Methyl-α-Stilbazols mit Salpetersäure in Form von hellgelben Blättchen erhalten

Aus Wasser kristallisiert es in langen, hellgelben Nadeln, die bei 162—163° unter Aufschäumen schmelzen.

Die Analyse ergab folgendes:

0,1271 gr. Substanz gaben:
0,2574 gr. CO_2
0,0492 gr. H_2O

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
C 55,41 %	55,23 %
H 4,32 %	4,33 %

Das Platindoppelsalz

$(C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$

Mol.-Gew. = 889,9

wurde beim Zufügen von Platinchloridlösung zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes als gelber flockiger Niederschlag erhalten, der sich nicht umkristallisieren liess. Bei 255° zersetzt es sich ohne zu schmelzen.

Analyse (Platinbestimmung):

0,1678 gr. Substanz gaben:
0,0365 gr. Pl

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Pt 21,89 %	21,75 %

Das Golddoppelsalz

$C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$

Mol.-Gew. = 580,2

wurde auf die gewöhnliche Art durch Zufügen von Goldchloridlösung zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes als goldgelber flockiger Niederschlag erhalten. Unter Zersetzung schmilzt es bei 225—226°.

Analyse (Goldbestimmung):

0,3054 gr. Substanz gaben:
0,1033 gr. Au

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Au 33,98 %	33,82 %

Das Quecksilberdoppelsalz

$C_{14}H_{12}N_2O \cdot HCl \cdot HgCl_2$

Mol.-Gew. = 547,5

fällt als gelber, flockiger Niederschlag, wenn man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Quecksilberchloridlösung versetzt. Aus Wasser kristallisiert es in langen, hellgelben Nadeln, die sich bei 230° zersetzen, ohne zu schmelzen.

Analyse (Quecksilberbestimmung)

0,1853 gr. Substanz gaben:
0,0787 gr. HgS

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Hg 36,54 %	36,60 %

Reduktion des o-Nitro-α′-Methyl-α-Stilbazols.

o-Amido-α′-Methyl-α-Stilbazol.

Zur Darstellung desselben wurden 5 gr. o-Nitro-α′-Methyl-α-Stilbazol mit 150 gr. 20 %iger Salzsäure und 10 gr. granuliertem Zinn bis zur Lösung des Zinns am Rückflusskühler gekocht. Nach beendigter Reduktion wurde die Lösung heiss durch Glaswolle gegossen und stehen gelassen. Nach dem Erkalten wurde die Kristallmasse abgesaugt und mit Salzsäure nachgewaschen. Das erhaltene Präparat stellte das Zinndoppelsalz des o-Amido-α′-Methyl-α-Stilbazols dar. Zur Gewinnung der freien Base wurde dasselbe in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und das ausgeschiedene Schwefelzinn abfiltriert. Nachdem das Filtrat durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit worden war, wurde es nach dem Erkalten mit Ammoniak übersättigt, wobei sich die Base in gelbgrünen Flocken auschied. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert sie in feinen, glänzenden gelben Nadeln, die bei 136—137° schmelzen. Erst nach mehrfachem Umkristallisieren erwies sich die Base als analysenrein.

Die Analyse ergab folgendes:

0,1042 gr. Substanz ergaben:
0,3118 gr. CO_2
0,0670 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{14}N_2$:	
C 81,82 %	81,45 %
H 6,87 %	7,18 %

Die Base ist in Wasser nahezu unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Benzol. Mit Säuren bildet sie Salze: mit den Salzen der Schwermetalle gibt sie schwer lösliche Doppelverbindungen. Sie ist sehr unbeständig und nimmt begierig Kohlensäure aus der Luft auf.

Salze des Amido-α'-Methyl-α-Stilbazols.

Das Zinndoppelsalz

$C_{14}H_{14}N_2(HCl)_2 + 2SnCl_2$

Mol.-Gew. = 662,9

entsteht als Zwischenprodukt bei der Reduktion des o-Nitro-α'-Methyl-α-Stilbazols mit Zinn und Salzsäure. Aus Wasser kristallisiert es in orangegelben zu Büscheln vereinigten Nadeln. Unter Zersetzung schmilzt es bei 278°.

Analyse (Zinnbestimmung):

0,1946 gr. Substanz ergaben:
0,0883 gr. SnO_2

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Sn 35,90 %	35,77 %

Das kohlensaure Salz

$(C_{14}H_{14}N_2)_2H_2CO_3$

Mol.-Gew. = 482,4

wurde erhalten durch Zersetzen des salzsauren Salzes mit Kalilauge und Trocknen der so erhaltenen und nachher aus verdünntem Alkohol, umkrystallisierten Base an der Luft.

Die Analyse ergab Folgendes:

0,1046 gr. Substanz gaben:
0,2776 gr. CO_2
0,0580 gr. H_2O

Berechnet f. ob. Formel;	Gefunden:
C 72,38 %	72,14 %
H 6,20 %	6,27 %

Das salzsaure Salz

$C_{14}H_{14}N_2(HCl)_2$

Mol.-Gew. = 283,1

wurde erhalten durch Eindampfen der wässrigen Lösung zur Trockene. Der Rückstand wurde in Alkohol gelöst, und aus dieser Lösung das Salz mit Aether ausgefällt, wobei es sich in Form von orangegelben Blättchen ausschied. Aus Alkohol umkristallisiert bildet es weisse, schwach gelblich gefärbte Blättchen, die sich an der Luft rot färben. Unter Zersetzung schmilzt es bei 234 –235°.

Analyse:

0,1278 gr. Substanz gaben:
0,1277 gr. AgCl

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Cl 25,05 %	24,71 %

Das Quecksilberdoppelsalz

$C_{14}H_{14}N_2(HCl)_2 + 2HgCl_2$

Mol.-Gew. = 824,9

fällt als gelber flockiger Niederschlag beim Versetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Quecksilberchloridlösung. Aus Wasser kristallisiert es in orangegelben Nadeln, die bei 164° schmelzen.

Analyse (Quecksilberbestimmung):

0,1936 gr. Substanz gaben:
0,1088 gr. HgS

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Hg 48,49 %	48,43 %

Das Platindoppelsalz

$C_{14}H_{14}N_2(HCl)_2PtCl_4$

Mol.-Gew. = 619,7

fällt aus als gelber flockiger Niederschlag, wenn man zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes Platinchloridlösung

zugibt. Es ist leicht zersetzlich und lässt sich nicht umkristallisieren. Sein Schmelzpunkt liegt über 300°.

Analyse (Platinbestimmung):

0,1328 gr. Substanz gaben:
0,0420 gr. Pt

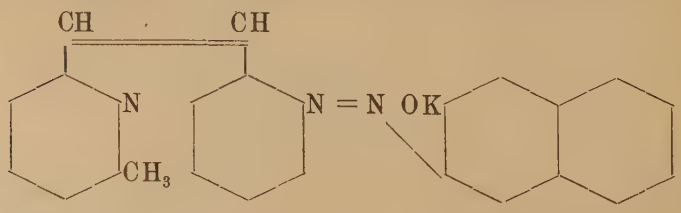
Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Pt 31,44 %	31,62 %

Kaliumsalz des α'-Methyl-α-Stilbazol-o-azo-β-Naphtol.

Diazotieren des o-Amido-α'-Methyl-α-Stilbazolchlorids.

1,6 gr. des Zinndoppelsalzes des o-Amido-α'-Methyl-α-Stilbazols wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das abgeschiedene Zinnsulfür abgesaugt und mit heissem Wasser nach gewaschen. Aus der so erhaltenen Lösung des salzsauren o-Amido-α'-Methyl-α-Stilbazols, wurde durch Kochen der Schwefelwasserstoff verjagt, und nach dem Erkalten allmählich, unter Kühlung mit kaltem Wasser, 2 gr. 10%tige Natriumnitritlösung zugegeben. Ein Zusatz von Salzsäure war nicht erforderlich, da durch das Zersetzen des Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff gerade die nötige Menge Salzsäure freigeworden war.

Zur Darstellung des Farbstoffes wurden 0,4 gr. β-Naphthol in Kalilauge gelöst, und zu dieser Lösung die nach vorstehender Vorschrift bereitete Diazolösung zugegeben. Nach einigem Stehen wurde der sich ausscheidende rote Farbstoff abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Aus Alkohol kristallisiert er in schönen roten Blättchen, die bei 157—158° schmelzen. Nach seiner Bildung kommt diesem Farbstoffe die folgende Konstitutionsformel zu:



Analyse (Kaliumbestimmung):

0,1657 gr. Substanz gaben:
0.0352 gr. K_2SO_4

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{24}H_{18}N_3OK$	
K 9,70 %	9,54 %

Der Farbstoff ist in Wasser etwas löslich, leichter löst er sich in Alkohol. In Alkalien ist er zum Teil löslich, in Säuren unlöslich. Seine alkoholische Lösung färbt Seide und Wolle rot, mit einem Stich ins Gelbe, Baumwolle schwach rosa. (Mit gebeizter Baumwolle wurden keine Färbeversuche gemacht).

Darstellung des p-Amido-α′-Methyl-α-Stilbazols.

5 gr. p-Nitro-α′-Methyl-α-Stilbazol wurden mit 150 gr. 20 %iger Salzsäure und 10 gr. granuliertem Zinn bis zur Lösung des letzteren am Rückflusskühler gekocht, dann heiss durch Glaswolle gegossen und Erkalten gelassen. Nach dem Erkalten wurde das in braunen Nadeln ausgeschiedene Zinndoppelsalz des p-Amido-α′-Methyl-α-Stilbazol abgesaugt, mit wenig Salzsäure gewaschen und getrocknet. Um daraus die freie Amidobase zu erhalten, wurde das Zinndoppelsalz in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, und das ausgeschiedene Zinnsulfür abgesaugt und mit heissem Wasser gewaschen. Aus dem Filtrat wurde der Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt, und die Lösung nach dem Erkalten mit Ammoniak übersättigt, wobei sich die Base in braungelben Flocken abschied. Aus verdünntem Methylalkohol krystallisiert sie in hellbraunen glänzenden Nadeln, die sich an der Luft dunkler färben und bei 139—140° schmelzen.

Die Analyse ergab Folgendes:

0,1224 gr. Substanz gaben:
0,3664 gr. CO_2
0,0766 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{14}N_2$	
C 81,82 %	81,64 %
H 6,87 %	7,00 %

Die Base ist in Wasser nahezu unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Mit Säuren bildet sie leichtlösliche Salze, mit den Salzen der Schwermetalle schwerlösliche Doppelverbindungen.

Salze des p-Amido-α'-Methyl-α-Stilbazols.

Das Zinndoppelsalz

$C_{14}H_{14}N_2(HCl)_2 + 2SnCl_2$

Mol.-Gew. = 662,9

entsteht als Zwischenprodukt bei der Reduktion des p-Nitro-α'-Methyl-α-Stilbazols zur Amidobase. Aus Wasser umkristallisiert bildet es braunrote Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind; sie schmelzen bei 188—189°.

Analyse (Zinnbestimmung):

0,2336 gr. Substanz gaben:
0,1056 gr. SnO_2

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Sn 35,90 %	35,63 %

Das salzsaure Salz

$C_{14}H_{14}N_2(HCl)_2$

Mol.-Gew. = 283,1

entsteht bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf die Amidobase. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet es helle gelbbraune zu Büscheln vereinigte Nadeln, die sich bei ca. 265° zersetzen ohne zu schmelzen.

Analyse (Clorbestimmung):

0,1735 gr. Substanz gaben:
0,1752 gr. AgCl

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Cl 25,05 %	24,97 %

Das Quecksilberdoppelsalz

$C_{14}H_{41}N_2(HCl)_2 + 2HgCl_2$

Mol.-Gew. 824,9

entsteht bei der Einwirkung von Sublimatlösung auf die wässrige Lösung des salzsauren Salzes, wobei es als gelbbrauner flockiger Niederschlag ausfällt. Aus Wasser umkristallisiert bildet es rotbraune, glänzende Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind. Unter Zersetzung schmilzt es bei ca. 260°.

Analyse (Quecksilberbestimmung):

0,1124 gr. Substanz gaben:
0,0634 gr. HgS

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Hg 48,49 %	48,60 %.

Das Platindoppelsalz

$C_{14}H_{14}N_2(HCl)_2PtCl_4$

Mol.-Gew. = 619,7

fällt als gelbbrauner Niederschlag beim Zufügen von Platinchloridlösung zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes. Sein Schmelzgunkt liegt über 300°.

Analyse (Platinbestimmung):

0,1674 gr. Substanz gaben:
0,0524 gr. Pt

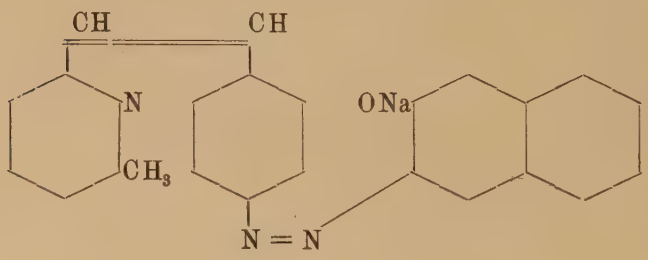
Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Pt 31,44 %	31,30 %.

Natriumsalz des α′-Methyl-α-Stilbazol-p-azo-β-Naphtol.

1,6 gr. des Zinndoppelsalzes des p-Amido-α′-Methyl-α-Stilbazols wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das ausgeschiedene Zinnsulfür abgesaugt und mit heissem Wasser nachgewaschen. Aus der so erhaltenen Lösung des salzsauren p-Amido-α′-Methyl-α-Stilbazols wurde durch Kochen der Schwefelwasserstoff verjagt und nach dem Erkalten, unter Kühlung mit kaltem

Wasser, tropfenweise 2 gr. 10%tige Natriumnitritlösung zugegeben. Ein Zusatz von Salzsäure war nicht erforderlich, da durch das Zersetzen des Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff gerade die nötige Menge Salzsäure frei geworden war.

Zur Darstellung des Farbstoffes wurden 0,4 gr. β-Naphtol in Natronlauge gelöst, und zu dieser Lösung die nach vorstehender Vorschrift bereitete Diazolösung zugegeben. Nach einigem Stehen wurde der ausgeschiedene rote Farbstoff abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Aus Alkohol umkristallisiert bildet er dunkle rotbraune, metallisch glänzende Blättchen, die bei 248—249° schmelzen. Nach seiner Bildung kommt dem Farbstoff die folgende Konstitutionsformel zu:



Analyse (Natriumbestimmung):

0,2108 gr. Substanz gaben:
0,0376 gr. Na_2SO_4

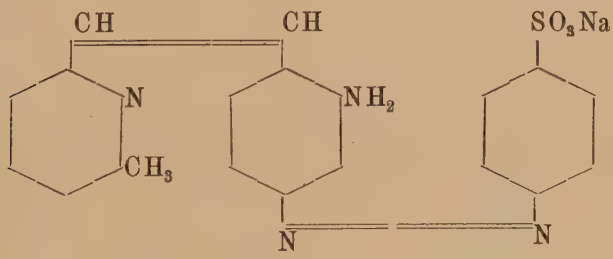
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{24}H_{18}N_3ONa$:	
Na 5,95 %	5,79 %.

In Wasser ist der Farbstoff nahezu unlöslich, leichter löst er sich in Alkohol. In Alkalien ist er etwas löslich, in Säuren unlöslich. Seine alkoholische Lösung färbt Seide, Wolle und Baumwolle rot, mit einem Stich ins Blaue.

Natriumsalz des Sulfanilsäure-azo-o-Amido-α′-Methyl-α-Stilbazols.

0,46 gr. sulfanilsauren Natriums wurden in wenig Wasser gelöst, und 2 gr. 10%ge Kaliumnitritlösung (unter Kühlung tropfenweise zugegeben) und 1 gr. 10%ige Salzsäure.

1,6 gr. des Zinndoppelsalzes des o-Amido-α′-Methyl-α-Stilbazols wurden in 50 ccm. Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das ausgeschiedene Zinnsulfür abgesaugt und mit 50 ccm. heissen Wassers gewaschen. Das Filtrat nach Verjagen des Schwefelwasserstoffes stark eingeengt. Die Lösung des salzsauren o-Amido-α′-Methyl-α-Stilbazols wurde nach dem Erkalten soweit mit Ammoniak versetzt, dass Kongopapier gerade noch blau gefärbt wurde. Zu dieser Lösung wurde nun die nach vorstehender Vorschrift bereitete Diazolösung zugegeben und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Nach einiger Zeit scheidet sich der Farbstoff in braungelben Flocken ab, die auf einem Filter gesammelt und mit Wasser nachgewaschen wurden. Aus Alkohol krystallisiert er in gelbbraunen Blättchen, deren Schmelzpunkt über 300° liegt, Nach seiner Bildung kommt dem Farbstoff die folgende Konstitutionsformel zu:



Analyse (Natriumbestimmung):

0,1518 gr. Substanz gaben:
0,0242 gr. Na_2SO_4

Berechnet für	Gefunden:
$C_{20}H_{17}N_4SO_3Na$	
Na 5,52 %	5,17 %

Der Farbstoff ist in Wasser und Alkalien schwer in heisser Salzsäure, Alkohol und Aether leicht löslich. Seine Lösung gibt auf Seide und Wolle eine gelbbraune, auf Baumwolle eine hellgelbe Färbung.

Reduktion des Natriumsalzes des Sulfanilsäure-azo-o-Amido-α′-Methyl-α-Stilbazols.

Darstellung des o, p-Diamido-α′-Methyl-α-Stilbazol.

1 gr. des getrockneten Farbstoffes wurden in Salzsäure gelöst und gekocht, und dazu tropfenweise Zinnchlorürlösung (die aus 4 gr. Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure bereitet) war gegeben. Nach beendigter Reduktion (als die anfangs dunkelrote Flüssigkeit durch Zugabe von Zinnchlorür nicht mehr heller wurde) wurde mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde die Sulfanilsäure, die sich zum grossen Teile ausgeschieden hatte abfiltriert, und die klare Lösung des Zinndoppelsalzes des o, p-Diamido-α′-Methyl-α-Stilbazols bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Nach dem Erkalten wurde die ausgeschiedene gelbbraune Kristallmasse abgesaugt und mit wenig Salzsäure gewaschen. Um die freie Diamidobase zu erhalten, wurde das Zinndoppelsalz des o, p-Diamido-α′-Methyl-α-Stilbazols in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Das ausgeschiedene Zinnsulfür wurde abgesaugt, mit heissem Wasser gewaschen, und aus dem Filtrat der Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak übersättigt, wobei sich die Base in hellgelben Flocken abschied. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert bildet das o, p-Diamido-α′-Methyl-α-Stilbazol lange, gelbe Nadeln, die sich an der Luft rot färben. Es schmilzt bei 148—149°.

Die Analyse ergab Folgendes:

0,1325 gr. Substanz gaben:
0,3614 gr. CO_2
0,0811 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{15}N_3$	
C 74,60 %	74,39 %
H 6,71 %	6,85 %

Die Base ist in Wasser nahezu unlöslich; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Mit Säuren bildet sie Salze, mit den Salzen der Schwermetalle gibt sie Doppelverbindungen.

Salze des o,-p-Diamido-α'-Methyl-α-Stilbazols.

Das Zinndoppelsalz

$C_{14}H_{15}N_3(HCl)_3 + 3SnCl_2$

Mol.-Gew. = 904,3

entsteht als Zwischenprodukt bei der Gewinnung des o, p-Diamido-α'-Methyl-α-Stilbazols. Aus Wasser umkristallisiert bildet es glänzende, gelbbraune, zu Büscheln vereinigte, Nadeln, die sich an der Luft rot färben; unter Zersetzung schmelzen sie bei 245—246°.

Analyse (Zinnbestimmung):

0,1398 gr. Substanz gaben:
0,0697 gr. SnO_2

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Sn 39,48 %	39,29 %

Das salzsaure Salz

$C_{14}H_{15}N_3(HCl)_3$

Mol.-Gew. = 334,6

wurde erhalten durch vorsichtiges Eindampfen des salzsauren Salzes, wie es durch Zersetzen des Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten wird. Das trockene Salz wurde mit Alkohol aufgenommen, aufgekocht und filtriert. Nach dem Erkalten wurde das salzsaure Salz aus der alkoholischen Lösung mit Aether ausgefällt. Das so gewonnene Salz bildet aus Alkohol umkrystallisiert feine gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die sich an der Luft rot färben. Es schmilzt unter Zersetzung bei 249—250°.

Analyse (Chlorbestimmung):

0,1426 gr. Substanz gaben:

0,1815 gr. AgCl

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Cl 31,79 %	31,47 %.

Das Quecksilberdoppelsalz

$C_{14}H_{15}N_3(HCl)_3 + 3HgCl_2$

Mol.-Gew. = 1147,1

fällt als flockiger gelbroter Niederschlag aus, wenn man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Quecksilberchloridlösung versetzt. Aus Wasser umkristallisiert bildet es gelbe zu Büscheln vereinigte Nadeln, die sich an der Luft rot färben. Sein Schmelzpunkt liegt bei 179—180°.

Analyse (Quecksilberbestimmung):

0,1743 gr. Substanz gaben:

0,1059 gr. HgS

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Hg 52,31 %	52,38 %

Das Platindoppelsalz

$(C_{14}H_{15}N_3 \cdot 3HCl)_2 + 3PtCl_4$

Mol.-Gew. = 1679,1

fällt als gelber, flockiger Niederschlag auf Zusatz von Platinchloridlösung zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes. Umkrystallisieren liess es sich nicht, da es sich beim Erwärmen sofort zersetzt. In der Kälte ist es recht beständig. Sein Schmelzpunkt liegt über 300°.

Analyse (Platinbestimmung):

0,1634 gr. Substanz gaben:

0,0565 gr. Pt

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Pt 34,81 %	34,58 %

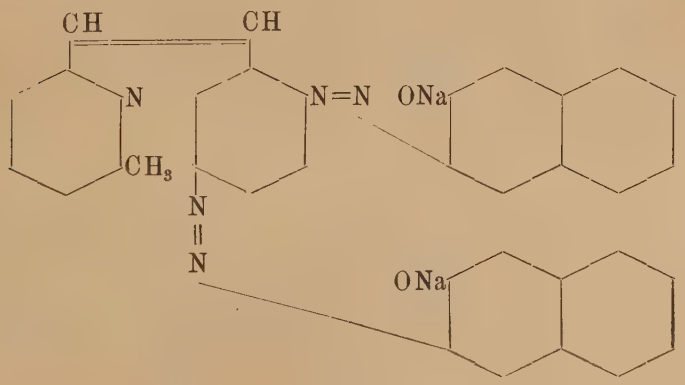
Disazofarbstoffe aus o, p-Diamido-α′-Methyl-α-Stilbabol.

Diazotieren des o, p-Diamido-α′-Methyl-α-Stilbazolchlorids.

0,8 gr. des Zinndoppelsalzes des o, p-Diamido-α′-Methyl-α-Stilbazols wurden in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, und das ausgeschiedene Zinnsulfür abgesaugt und mit heissem Wasser gewaschen. Aus dem Filtrat wurde durch Kochen der Schwefelwasserstoff verjagt, und nach dem Erkalten tropfenweise unter gutem Umrühren 1,5 gr 10%ige Kaliumnitritlösung zugegeben. Ein Zusatz von Salzsäure war nicht erforderlich, da durch das Zersetzen des Zinndoppelsalzes die nötige Menge Salzsäure frei geworden war.

Di-Natriumsalz des α′-Methyl-α-Stilbazol- o, p-Diazo-β-Naphtol.

0,3 gr. β-Naphtol wurden in Natronlauge gelöst, und die nach vorstehender Vorschrift bereitete Tetrazolösung zugegeben. Hierbei schied sich der Farbstoff in roten Flocken ab, die nach einigem Stehen abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen wurden. Aus Alkohol umkristallisiert bildet er hellrote, metallisch glänzende Blättchen, die bei 180 bis 181° schmelzen. Nach seiner Bildung kommt dem Farbstoff die folgende Konstitutionsformel zu:



Analyse (Natriumbestimmung):

0,1314 gr. Substanz gaben:
0,0293 gr. Na_2SO_4

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{34}H_{23}N_5O_2Na_2$	
Na 7,54 %	7,23 %

Der Farbstoff ist fast unlöslich in Wasser, vollständig unlöslich in Säuren und Alkalien und unterscheidet sich hierin von dem entsprechenden Monoazofarbstoff. In Alkohol ist er leicht löslich. Seine alkoholische Lösung färbt Seide rot, Wolle und Baumwolle braunrot.

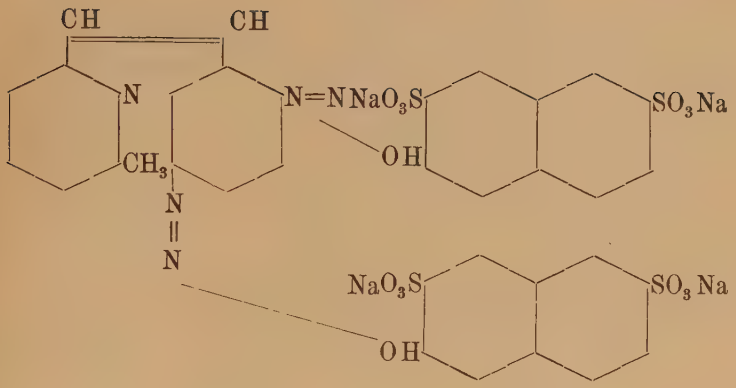
Tetra-Natriumsalz der α′-Methyl-α-Stilbazol-o, p-Disazo-β-Naphtoldisulfosäure.

0,6 gr. β-Naphtoldisulfosäure (R-Säure) wurden in überschüssiger Natronlauge gelöst. Nach dem Erkalten wurde zu dieser Lösung die nach der voranstehenden Vorschrift bereitete Tetrazolösung zugegeben, hierbei schied sich der Farbstoff nach einigem Stehen in violettroten Flocken ab, (durch Zufügen von gesättigter Kochsalzlösung wurde noch Farbstoff gefällt) sie wurden abfiltriert, abgesaugt und getrocknet. Aus Wasser kristallisiert der Farbstoff in dunklen braunroten Blättchen mit metallischem Glanz, deren Analyse folgende Werte gab:

0,2411 gr. Substanz gaben:
0,0736 gr. Na_2SO_4

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{34}H_{23}N_5S_4O_{14}Na_4$	
Na 9,75 %	9,90 %

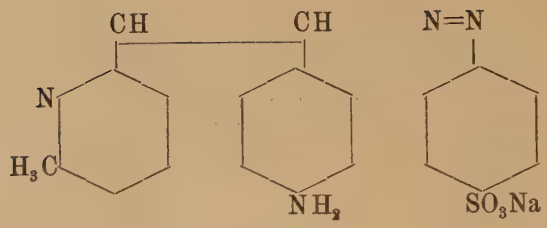
Der Farbstoff löst sich in kaltem, wie in heissem Wasser mit violettroter Farbe. In Alkohol ist er nur wenig löslich; seine Lösung färbt Seide braunrot, Wolle schwach rosa und Baumwolle hellrot mit einem Stich ins bläuliche. Die Konstutionsformel des Körpers ist folgende:



Natriumsalz des Sulfanilsäure-azo-p-Amido-α′-Methyl-αStilbazols.

0,46 gr. sulfanilsaures Natrium wurden in wenig Wasser gelöst, 2 gr. 10%ige Kaliumnitritlösung unter Kühlung tropfenweise zugegeben und mit 1 gr. 10%iger Salzsäure versetzt.

1,6 gr. des Zinndoppelsalzes des p-Amido-α′-Methyl-α-Stilbazols wurden in 50 ccm. Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das ausgeschiedene Zinnsulfür abgesaugt und mit 50 ccm. heissen Wassers nachgewaschen. Das Filtrat wurde durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit, und dann die Lösung stark eingeengt. Die so erhaltene Lösung des salzsauren p-Amido-α′-Methyl-α-Stilbazols wurde nach dem Erkalten tropfenweise mit Natronlauge versetzt, bis Kongopapier gerade noch blau gefärbt wurde. Diese Lösung wurde nun mit nach voranstehender Vorschrift bereiteter Diazolösung und mit Natronlauge verzetzt. Nach einiger Zeit schied sich der Farbstoff in gelbbraunen Flocken ab, die auf einem Filter gesammelt, abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wurden. Aus Alkohol umkristallisiert bildet er gelbbraune Blättchen. Nach seiner Bildung kommt dem Farbstoff die folgende Konstitutionsformel zu:



Analyse (Natriumbestimmung):

0,1355 gr. Substanz gaben:
0,0234 gr. Na_2SO_4

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{17}N_4SO_3Na$	
Na 4,52 %	5,60 %

Der Farbstoff ist leicht löslich in Alkohol, Aether und kochender Salzsäure, schwerer in Wasser und Alkalien. Seine Lösung färbt Seide, Wolle und Baumwolle gelb.

Reduktion des Natriumsalzes des Sulfanilsäure-azo-p-Amido-α′-Methyl-α-Stilbazol.

Darstellung des p, o-Diamido-α′-Methyl-α-Stilbazols.

1 gr. des getrockneten Farbstoffes wurde in Salzsäure gelöst, gekocht, und dazu tropfenweise Zinnchlorürlösung gegeben. Nach beendigter Reduktion wurde mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und 24 Stunden stehen gelassen. Die zum grössten Teile ausgeschiedene Sulfanilsäure wurde abfiltriert, und die Lösung des Zinndoppelsalzes des p, o-Diamido-α′-Methyl-α-Stilbazols bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Nach dem Erkalten wurde die ausgeschiedene orangegelbe Krystallmasse abgesaugt und mit wenig Salzsäure gewaschen. Um die Amidobase zu erhalten, wurde das Zinndoppelsalz des p, o-Diamido-α′-Methyl-α-Stilbazols in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Das ausgeschiedene Zinnsulfür wurde abgesaugt, und mit heissem Wasser gewaschen, und

aus dem Filtrat der Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak übersättigt, wobei sich die Base in gelben Flocken abschied. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert bildet das p, o-Diamido-α′Methyl-α-Stilbazol gelbe Nadeln, die sich an der Luft rot färben. Es schmilzt bei 130—131°.

Die Analyse ergab folgendes:

0,1068 gr. Substanz gaben:
0,2915 gr. CO_2
0,0676 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{15}N_3$	
C 74,60 %	74,44 %
H 6,71 %	7,08 %

Die Base ist in Wasser nahezu unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Mit Säuren bildet sie Salze, mit den Salzen der Schwermetalle gibt sie Doppelverbindungen.

Salze des p, o-Diamido-α′-Methyl-α-Stilbazols.

Das Zinndoppelsalz

$C_{14}H_{15}N_3(HCl)_3 + 3SnCl_2$

Mol.-Gew. = 1147,1

entsteht als Zwischenprodukt bei der Darstellung des p-o-Diamido-α′-Methyl-α-Stilbazols. Aus Wasser umkristallisiert bildet es orangegelbe glänzende Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind. Beim stehen an der Luft nehmen sie eine rote Färbung an. Der Schmelzpunkt liegt über 300°.

Analyse (Zinnbestimmung):

0,1636 gr. Substanz gaben:
0,0818 gr. SnO_2

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Sn 39,48 %	39,46 %

Das salzsaure Salz

$C_{14}H_{15}N_3(HCl)_3$

Mol.-Gew. = 334,6

wurde erhalten durch Eindampfen der wässrigen Lösung zur Trockene. Der Rückstand wurde mit Alkohol aufgenommen, aufgekocht und filtriert. Nach dem Erkalten wurde das salzsaure Salz aus der alkoholischen Lösung mit Aether ausgefällt. Aus wenig Alkohol umkristallisiert bildet es gelbe zu Büscheln vereinigte Nadeln, die sich an der Luft rot färben. Es schmilzt bei 252—253°.

Analyse (Chlorbestimmung):

0,1327 gr. Substanz gaben:
0,1693 gr. AgCl

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Cl 31,79 %	31,55 %

Das Quecksilberdoppelsalz

$C_{14}H_{15}N_3(HCl)_3 + 3HgCl_2$

Mol.-Gew. = 1147,1

fällt als flockiger orangegelber Niederschlag aus, wenn man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Sublimatlösung versetzt. Aus Wasser umkristallisiert bildet es lange glänzende orangegelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die sich an der Luft rot färben. Sein Schmelzpunkt liegt bei 197—198°.

Analyse (Quecksilberbestimmung):

0,1856 gr. Substanz gaben:
0,1121 gr. HgS

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Hg 52,31 %	52,04 %

Das Platindoppelsalz

$(C_{14}H_{15}N_3 \cdot 3HCl)_2 \cdot 3PtCl_4$

Mol.-Gew. = 1679,1

fällt als orangegelber Niederschlag wenn man die wässrige Lösuug des salzsauren Salzes mit Platinchloridlösung ver-

setzt. Beim Erwärmen zersetzt es sich und konnte daher nicht umkristalliert werden. Sein Schmelzpunkt liegt über 300°.

Analyse (Platinbestimmung):

0,1176 gr. Substanz gaben:
0,0408 gr. Pt

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Pt 34,81 %	34,69 %

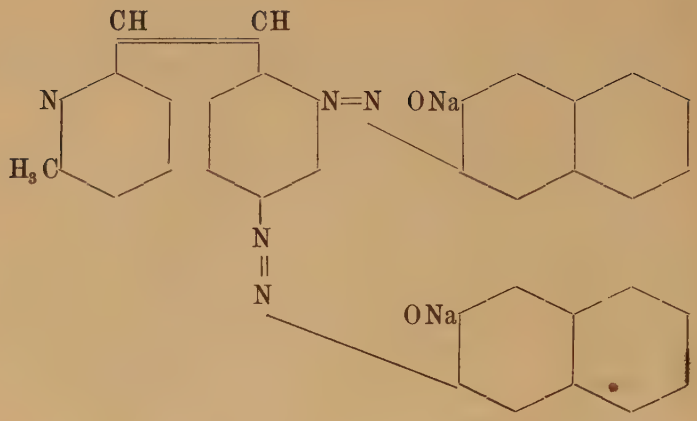
Disazofarbstoffe aus p, o-Diamido-α'-Methyl-α-Stilbazol.

Diazotieren des p, o-Diamido-α'-Methyl-α-Stilbazolchlorids

0,8 gr. des Zinndoppelsalzes des p, o-Diamido-α'-Methyl-α-Stilbazols wurden in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das ausgeschiedene Zinnsulfür abgesaugt und mit heissem Wasser gewaschen. Aus dem Filtrat wurde durch Kochen der Schwefelwasserstoff verjagt, und nach dem Erkalten unter Umrühren tropfenweise 1,5 gr. 10 %ige Kaliumnitritlösung zugegeben. Ein Zusatz von Salzsäure war nicht erforderlich, da durch das Zersetzen des Zinndoppelsalzes die nötige Menge Salzsäure frei geworden war.

Di-Natriumsalz des α'-Methyl-αStilbazol- p, o-Disazo-β-Naphtol.

0,3 gr. β-Naptol wurden in Natronlauge gelöst, und die nach vorstehender Vorschrift bereitete Tetrazolösung allmählich zugegeben. Hierbei schied sich der Farbstoff in dunkelroten Flocken ab, die nach einigem Abstehen abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen wurden. Aus Alkohol umkristallisiert bildet er dunkelrote, metallisch schillernde Blättchen, die bei 134—135° schmelzen. Nach seiner Bildung kommt diesem Farbstoff die folgende Konstitutionsformel zu:



Analyse (Natriumbestimmung):

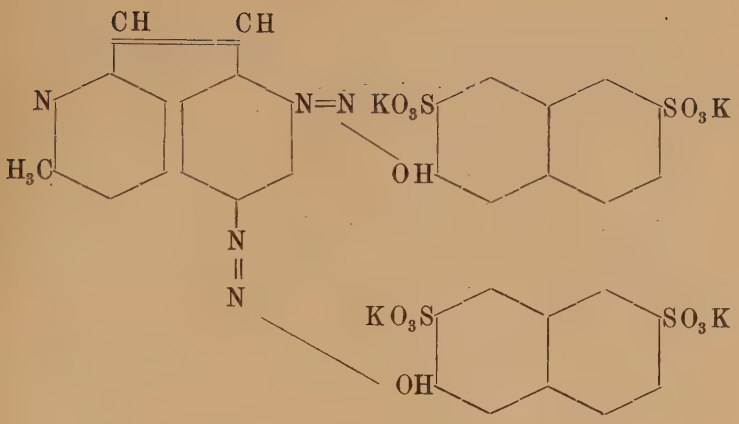
0,1214 gr. Substanz gaben:
0,0276 gr. Na_2SO_4

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{34}H_{23}N_5O_2Na_2$	
Na 7,54 %	7,37 %

Der Farbstoff ist in Wasser, Alkalien und Säuren nahezu unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Seine Lösung färbt Seide und Baumwolle blaustichig rot, Wolle rot.

Tetra-Kaliumsalz der α′-Methyl-α-Stilbazol- p, o-Disazo-β-Naphtoldisulfosäure.

0,6 gr. β-Naphtoldisulfosäure (R-Säure) wurden in überschüssiger Kalilauge heiss gelöst, und nach dem Erkalten die nach vorstehender Vorschrift bereitete Tetrazolösung langsam zugegeben. Hierbei schied sich der Farbstoff in violetten Flocken ab, die auf einem Filter gesammelt, abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wurden. Aus Wasser umkristallisiert bildet der Farbstoff violettschwarze, schillernde Blättchen, deren Schmelzpunkt über 300° liegt. Seiner Bildung nach kommt dem Farbstoff die folgende Konstitutionsformel zu:



Analyse (Kaliumbestimmung):

0,1259 gr. Substanz gaben:
0.0353 gr. K_2SO_4

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{34}H_{23}N_5S_4O_{14}K_4$	
K 15,50 %	15,16 %

Der Farbstoff löst sich in kaltem, wie in heissem Wasser mit violetter Farbe. In Alkohol ist er wenig löslich. Seine Lösung färbt Seide rosaviolett, Wolle rotviolett, Baumwolle violett.

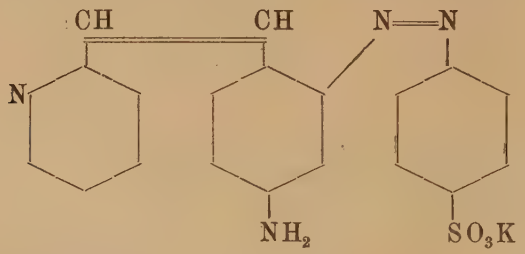
Kaliumsalz des sulfanilsäure-Azo-p-Amido-α-Stilbazol.

0,4 gr. sulfanilsauren Kaliums wurden in wenig Wasser gelöst, und unter gutem Umrühren 2 gr. 10 %ige Kaliumnitritlösung zutropfen gelassen, darauf wurde noch 1 gr. 10 %ige Salzsäure zugefügt.

1,7 gr. des Zinndoppelsalzes des p-Amido-α-Stilbazols (dargestellt von Dr. Baumert) [1]) wurden in 50 ccm. Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das ausgeschiedene Zinnsulfür abgesaugt und mit 50 ccm. heissem Wasser ge-

[1]) Inaug.-Dissert. Breslau 1906.

waschen. Aus dem Filtrat wurde der Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt, und nach dem Erkalten so viel Kalilauge zugegeben, dass Kongopapier gerade noch blau gefärbt wurde. Unter gutem Umrühren wurde nun die nach vorstehender Angabe bereitete Diazolösung zugegeben und mit Kalilauge alkalisch gemacht. Hierbei schied sich der Farbstoff in gelbbraunen Flocken ab. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet er gelbe Blättchen. Nach seiner Bildung kommt dem Farbstoff die folgende Konstitutionsformel zu:



Analyse (Kaliumbestimmung):

0,1372 gr. Substanz gaben:
0,0232 gr. K_2SO_4

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{19}H_{15}N_4SO_3K$	
K 9,34 %	9,15 %

Der Farbstoff ist in Wasser und Alkalien etwas löslich; in Salzsäure löst er sich beim Kochen. Leicht löslich ist er in Alkohol und Aether. Seine Lösung gibt auf Seide, Wolle und Baumwolle gelbe Färbungen.

Reduktion des Kaliumsalzes des Sulfanilsäure-Azo-p-Amido-α-Stilbazols

Darstellung des p, o-Diamido-α-Stilbazols.

1 gr. des Kaliumsalzes des Sulfanilsäure-Azo-p-Amido-α-Stilbazols wurde in Salzsäure gelöst und dazu unter Kochen tropfenweise Zinnchlorürlösung gegeben. Nach beendigter Reduktion wurde mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und 24 Stunden stehen gelassen. Hierauf

wurde die abgeschiedene Sulfanilsäure abfiltriert und die Lösung des Zinndoppelsalzes des p, o-Diamido-α-Stilbazols bis zur beginnenden Kristallisation über freier Flamme eingedampft. Nach dem Erkalten wurde der ausgeschiedene rote Krystallbrei abgesaugt und mit wenig Salzsäure gewaschen. Zur Darstellung der freien Diamidobase wurde das Zinndoppelsalz des p, o-Diamido-α-Stilbazols in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Das ausgeschiedene Zinnsulfür wurde abgesaugt und mit heissem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wurde durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit und nach dem Erkalten mit Ammoniak übersättigt. Hierbei schied sich die Base in gelben Flocken ab, die aus verdünntem Alkohol umkristallisiert lange gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 126—127°, bilden.

Die Analyse ergab Folgendes:

0,1067 gr. Substanz gaben:
0,2884 gr. CO_2
0,0613 gr. H_2O

Berechnet für: $C_{13}H_{13}N_3$	Gefunden:
C 73,86 %	73,72 %
H 6,20 %	6,43 %

Die Base ist in Wasser nahezu unlöslich; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Mit Säuren gibt sie Salze, mit den Salzen der Schwermetalle gibt sie Doppelverbindungen.

Salze des p, o-Diamido-α-Stilbazols.

Das Zinndoppelsalz

$C_{13}H_{13}N_3(HCl)_3 + 3SnCl_2$

Mol.-Gew. = 890,3

entsteht als Zwischenprodukt bei der Darstellung des p, o-Diamido-α-Stilbazols. Aus Wasser umkristallisiert bildet es lange, glänzende, rote Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind. Unter Zersetzung schmilzt es bei 240—241°.

Analyse (Zinnbestimmung):

0,1642 gr. Substanz gaben:
0,0833 gr. SnO_2

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Sn 40,10 %	39,98 %

Das salzsaure Salz

$C_{13}H_{13}N_3(HCl)_3$

Mol.-Gew. = 320,6

Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes, wie sie durch Zersetzen des Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten wurde, wurde unter gutem Umrühren über freier Flamme zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol aufgekocht und filtriert, und aus dem Filtrat nach dem Erkalten das salzsaure Salz mit Aether ausgefällt. Aus wenig Alkohol umkristallisiert bildet es gelbrote glänzende Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind.' An der Luft nehmen sie eine dunklere Färbung an. Der Schmelzpunkt liegt über 300°.

Analyse (Chlorbestimmung):

0,1152 gr. Substanz gaben:
0,1526 gr. AgCl

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
Cl 33,17 %	32,75 %

Das Quecksilberdoppelsalz

$C_{13}H_{13}N_3(HCl)_3 + 3\,HgCl_2$

Mol.-Gew. = 1133,3

fällt als orangeroter flockiger Niederschlag, wenn man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Quecksilberchlorid versetzt. Aus Wasser umkristallisiert bildet es glänzende rote Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind. Sein Schmelzpunkt liegt über 300°.

Analyse (Quecksilberbestimmung:

0,1074 gr. Substanz gaben:
0,0662 gr. HgS.

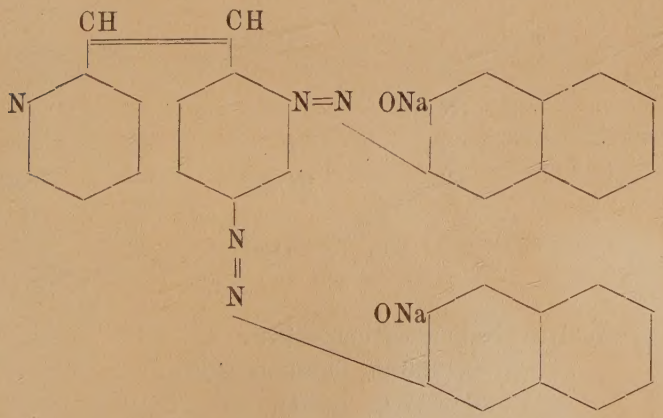
Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Hg 52,96 %	53,11 %.

Disazofarbstoffe aus p, o-Diamido-α-Stilbazol.

Diazotieren des p, o-Diamido-α-Stilbazolchlorids. 0,8 gr. des Zinndoppelsalzes des p, o-Diamido-α-Stilbazols wurden in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und das ausgeschiedene Zinnsulfür abgesaugt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Aus dem Filtrate wurde durch Kochen der Schwefelwasserstoff verjagt und nach dem Erkalten, allmählich 1,5 gr. 10%ige Kaliumnitritlösung zugegeben. Ein Zusatz von Salzsäure war nicht erforderlich, da durch Zersetzen des Zinndoppelsalzes die nötige Menge Säure frei geworden war.

Di-Natriumsalz des α-Stilbazol-p, o-Disazo-β-Naphtol.

0,3 gr. β-Naphtol wurden in überschüssiger Natronlauge heiss gelöst, und nach dem Erkalten die, nach voranstehender Vorschrift bereitete Tetrazolösung zugegeben. Hierbei schied sich der Farbstoff in roten Flocken ab, die auf einem Filter gesammelt, abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wurden. Aus Alkohol umkristallisiert bildet der Farbstoff rote, grünschillernde Blättchen, deren Schmelzpunkt über 300° liegt. Seiner Bildung nach kommt diesem Farbstoff die folgende Konstitutionsformel zu:



Analyse (Natriumbestimmnng):

0,1228 gr. Substanz gaben:

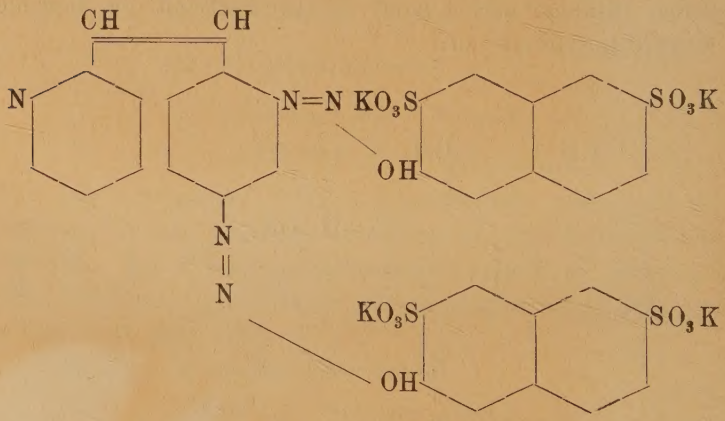
0,0298 gr. Na_2SO_4

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{33}H_{21}N_5O_2Na_2$	
Na 8,15 %	7,87 %

Die alkoholische Lösung des Farbstoffes färbt Seide und Baumwolle blaustichig rot, Wolle gelbstichig rot.

Tetrakaliumsalz der α-Stilbazol-p, o-Disazo-β-Naphtoldisulfosäure.

0,6 gr. β-Naphtoldisulfosäure (R-Säure wurden in überschüssiger Kalilauge heiss gelöst und nach dem Erkalten die Tetrazolösung langsam zugegeben. Hierbei scheidet sich der Farbstoff in violetten Flocken ab, die auf einem Filter gesammelt und abgesaugt wurden. Mehrfach aus Wasser umkristallisiert bildet er schwarzviolette schillernde Blättchen, deren Schmelzpunkt über 300° liegt. Ihm kommt die folgende Konstitutionsformel zu:



Analyse (Kaliumbestimmung):

0,1423 gr. Substanz gaben:

0,0417 gr. K_2SO_4

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{33}H_{21}N_5S_4O_{14}K_4$	
K 15,72 %	15,85 %

Der Farbstoff löst sich in kalten, wie in heissem Wasser mit violetter Farbe, in Alkohol ist er wenig löslich. Seine Lösung färbt Seide rotviolett, Wolle dunkel braunviolett und Baumwolle violett.

Lebenslauf.

Ich, August Luther, evangelischer Konfession bin am 4. Dezember 1879 im Pastorat Keinis, Estland (Russland) geboren als Sohn des Pastors Ferdinand Luther und seiner Ehefrau Marie, geb. Steding.

Von meinem fünften Jahre an genoss ich häuslichen Unterricht, trat mit elf Jahren in das russische Nikolaigymnasium in Reval ein, besuchte dann vier Jahre die Petri-Paulischule in Moskau und machte im Jahre 1900 das Abiturium an dem Gymnasium der St. Annenschule in St. Petersburg. Im selben Jahre wurde ich in Dorpat als Theologe immatrikuliert und im Herbst 1901 bei der physiko-mathematischen Fakultät eingeschrieben. Während die russischen Hochschulen geschlossen waren, habe ich ein Semester bei Prof. Dr. Aschan in Helsingfors praktisch gearbeitet, war dann Erzieher in einem russischen Hause und wurde am 14. Mai 1906 in Breslau immatrikuliert. Ich bestand hier die chemische Verbandsprüfung und habe in den letzten Semestern die vorliegende Arbeit beendet.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten: Ahrens, Aschan, Baumgartner, Bogojawlenski, Frech, Kennel, Kusnetzow, Ladenburg, Landesen, Lummer, Pokrowski, Sadowski, Tamman, Tarassenko.

Allen diesen Herren spreche ich an dieser Stelle meinen ergebenen Dank aus.